

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG
UND ELEKTRONENZUSTÄNDE IN MNOS-SYSTEMEN
EINE UNTERSUCHUNG MIT
AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES) UND
ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE (ELS)

von
Normen Peter Lieske

Erlangen, 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546219_0037

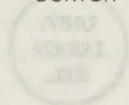
CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG
UND ELEKTRONENZUSTÄNDE IN MNOS-SYSTEMEN
EINE UNTERSUCHUNG MIT
AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES) UND
ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE (ELS)

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften

der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR



vorgelegt

von

Normen Peter Lieske

Erlangen, 1979



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 26. Juni 1979

Tag der Promotion: 14. August 1979

Dekan: Prof. Dr. D. Seitzer

Berichterstatte: Prof. Dr. H. Weiß

Prof. Dr. K. Müller

I n h a l t s a n g a b e

I EINLEITUNG

MNOS-System

Prinzip von AES und ELS

II EXPERIMENTELLES

1. Elektronenspektroskopie-Experimente

1.1 Experimentelle Anordnung

1.2 Meßprinzipien für AES und ELS

2. Proben

III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Grundlagensysteme

1.1 AES- und ELS-Spektren im Überblick

Quantitative Elementzusammensetzung

Chemische Bindungszustände

1.2 Silizium

Oberflächenstrukturen

Volumenanregungen

Oberflächenanregungen

Plasmonanregungen

1.3 Siliziumoxid

Elektronenenergieniveauschema

Oxidationsreihe

1.4 Siliziumnitrid

Elektronenenergieniveauschema

Nitridierungsreihe

1.5 Zusammenfassung

Interpretationsmodelle für ELS

Deutung der Si_{LVV} -Augerspektren von Si-Oxid und Si-Nitrid

2. Technologische Varianten der Grundlagensysteme

2.1 Plasmasilizium

2.2 Thermisches Gateoxid und natürliches Oxid

2.3 Siliziumoxinitrid

2.4 Plasma-Siliziumnitrid

3. MNOS-Tiefenprofilanalyse

3.1 Vorbetrachtungen

Elektronenstrahleffekte

Ionenstrahleffekte

Restgasadsorption

Informationstiefe und Zerstörungstiefe

Tiefenauflösung

3.2 AES-Tiefenprofilergebnisse

3.3 ELS-Tiefenprofilergebnisse

IV ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

I EINLEITUNG

Das Metall-Isolator-Halbleiter (MIS)-System bildet die Grundlage für die hochintegrierten Bausteine der modernen Mikroelektronik. Dabei hat sich der MOS-Feldeffekttransistor aufgrund seiner einfachen Herstellungstechnologie als Hauptbauelement durchgesetzt /1-4/. Die Herstellung ermöglicht eine hohe Ausbeute und große Packungsdichte, so daß bereits heute einige 10^4 Transistoren auf einem Halbleiterplättchen hergestellt werden können. Durch weitere Fortschritte in der Integrationstechnologie wird in einigen Jahren ein Wert von 10^6 Transistoren pro HL-Plättchen erwartet. Dies wird die Realisierung von leistungsfähigen Mikrocomputern mit ausgedehnten Programm- und Datenspeichern auf einem HL-Chip ermöglichen. Zur Ergänzung des MOS Schreib-Lese-Speichers wird dabei auch ein elektronischer Festwertspeicher benötigt.

Erweitert man das MOS-System (mit einer Oxidschichtdicke $< 100\text{\AA}$) durch Hinzufügen einer weiteren dielektrischen Schicht, bestehend aus Siliziumnitrid, so ergeben sich die besonderen Eigenschaften eines "elektrisch veränderbaren, nicht flüchtigen MNOS-Speichertransistors" /1,2/. Aufbau- und Funktionsweise dieses Systems sollen anhand von Fig.1 am Beispiel eines p-Kanal MNOS-Transistors beschrieben werden:

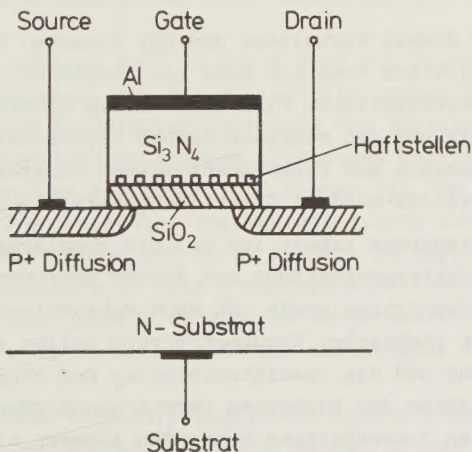


Fig.1 Prinzip eines p-Kanal MNOS-Speichertransistors

Auf einer n-dotierten Si-Unterlage (Substrat) mit p-Diffusionsgebieten (Source, Drain) befindet sich eine doppelte, dielektrische Schicht aus Si-Oxid ($d_{ox} < 100\text{\AA}$) und Siliziumnitrid ($d_{nit} \approx 500-1000\text{\AA}$) und darauf eine Metallelektrode (Gate). Diese sowie die Source-, Drain- und Substratkontakte bestehen meist aus Aluminium.

Bei niedrigen negativen Gatespannungen verhält sich dieser MNOS-Transistor wie ein konventioneller p-Kanal MOS-Transistor. Legt man eine genügend hohe Gatespannung an, so werden Elektronen aus dem Silizium durch das Si-Oxid in das Si-Nitrid gezogen. Es entsteht eine negative Ladung an der Nitridgrenzfläche, die Einsatzspannung des Transistors wird verschoben. Eine hohe negative Gatespannung bewirkt eine positive Grenzflächenladung im Nitrid und eine entsprechend umgekehrte Verschiebung der Transistoreinsatzspannung. Da die Ladungsanhäufung in Elektronen- bzw. Löcherhaftstellen im Nitrid erfolgt, genügt jeweils ein kurzer Gatespannungsimpuls. Das Hystereseverhalten der Transistoreinsatzspannung in Abhängigkeit von der Amplitude des Gatespannungsimpulses bildet die Grundlage für den MNOS-Speichereffekt.

Die technologischen Herstellungsparameter des MNOS-Systems bestimmen wesentlich seine elektrischen Eigenschaften (siehe z.B./5,6/). Nach langer Lagerung sowie nach wiederholten (mehr als 10^6) Umschreibevorgängen verändern sich seine Speichereigenschaften ungünstig.

Eine Verbesserung dieses Verhaltens und der gesamten Eigenschaften des MNOS-Speichersystems kann nur über ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen technologischen Parametern sowie elektrischen Eigenschaften einerseits und den mikroskopischen Eigenschaften der chemischen Zusammensetzung und Elektronenzustände andererseits, insbesondere im Si-Nitrid/Si-Oxid/Si Grenzflächenbereich, erreicht werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die chemische Zusammensetzung und die Elektronenzustände von dünnen amorphen Siliziumoxid- und Siliziumnitridschichten sowie von MNOS Mehrschichtsystemen zu untersuchen. Unter chemischer Zusammensetzung sollen dabei die Elementzusammensetzung und die Charakterisierung der chemischen Bindungszustände zwischen den Elementen verstanden werden. Bei den Elektronenzuständen interessieren neben den inneren Elektronen (im folgenden kurz Coreelektronen genannt) vor allem die Grund- und Anregungszustände der Elektronen, welche die chemischen Bindungen erzeugen, d.h. die besetzten und leeren Elektronenzustände im Valenz- und

Leitungsbandbereich. Das Ziel, diese Informationen in Abhängigkeit von der Tiefe in den Schichten mit einer Tiefenauflösung von etwa $10\text{\AA}$ zu erhalten, macht die Anwendung von Untersuchungsmethoden erforderlich, die diese extrem hohe Tiefenauflösung besitzen. Optische und Röntgenanalysemethoden erfüllen diese Bedingung nicht. Es bleibt die Anwendung von spektroskopischen Verfahren, die niederenergetische Ionen oder Elektronen benützen, und die aus dem Forschungsbereich der Oberflächenphysik übernommen werden können /7,8/.

In der niederenergetischen Elektronenspektroskopie werden langsame Elektronen im Energiebereich $10\text{--}2000\text{eV}$ verwendet. Sie besitzen eine sehr kurze mittlere freie Weglänge von etwa $5\text{--}30\text{\AA}$ für inelastische Wechselwirkung mit dem Festkörper und ermöglichen deshalb in Rückstreuexperimenten eine sehr kleine Informationstiefe. In dieser Arbeit werden die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) und die niederenergetische Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (ELS) verwendet. Dabei dient AES hauptsächlich zur quantitativen Untersuchung der Elementzusammensetzung, während ELS detaillierte Informationen über die chemischen Bindungszustände liefern soll.

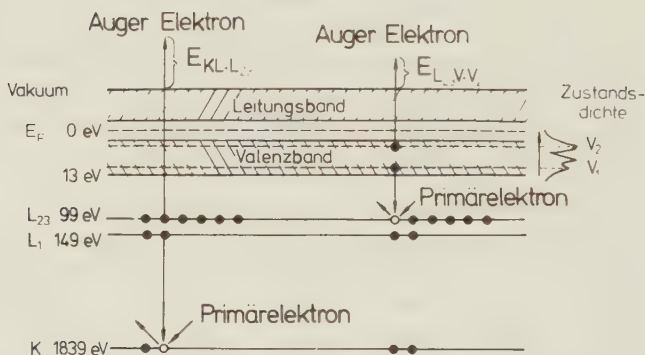
Beide Methoden sind in der Literatur ausführlich beschrieben (siehe z.B. für AES /9-12/, für ELS /13-15/), deshalb sollen hier nur ihre wesentlichen Eigenschaften kurz zusammengefaßt werden.

Prinzip von AES und ELS: In Fig.2 sind die prinzipiellen Mechanismen des Auger-Prozesses und des charakteristischen Energieverlustprozesses anhand des Energienieviauschemas von Silizium dargestellt.

In beiden Experimenten treffen Elektronen bestimmter Energie auf den zu untersuchenden Festkörper und treten mit ihm in Wechselwirkung. Als Folge davon entstehen charakteristische Elektronen, die zum Teil zurückgestreut werden, und deren Energie im Experiment gemessen wird. Beim Augerprozess sind dies Festkörperelektronen. Beim Energieverlustprozess dagegen handelt es sich um zurückgestreute Primärelektronen, die durch inelastische Stöße charakteristische Energieverluste erlitten haben.

Im Augerprozess (Fig.2a) erzeugt ein einfallendes Primärelektron z.B. ein Loch in der K-Schale eines Si-Atoms. Dieses Loch wird durch ein Elektron aus der L-Schale aufgefüllt, und die frei werdende Energie wird in einem strahlungslosen Prozess an ein zweites Elektron der

a) AUGER-PROZESS



b) CHARAKTERISTISCHER ENERGIEVERLUSTPROZESS

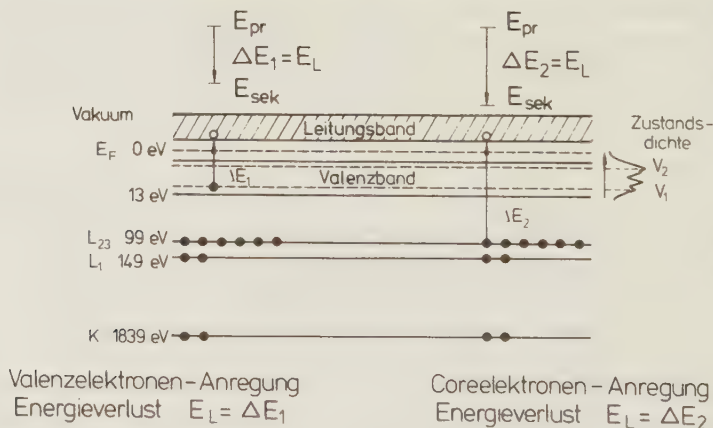


Fig. 2: Prinzipielle Mechanismen des Augerprozesses (a) und des charakteristischen Energieverlustprozesses (b), dargestellt anhand des Energieniveauschemas von Silizium: K, L_1 , L_{23} entsprechen der Schreibweise für die einfach ionisierten Zustände in der Röntgenspektroskopie [9,10] und stehen für die Atomniveaus 1s, 2s und 2p. V_1 und V_2 kennzeichnen Maxima der Zustandsdichte im Valenzbandbereich.

L-Schale übertragen. Dieses "Augerelektron" verläßt den Festkörper mit einer für das Element charakteristischen kinetischen Energie E_{KLL} , die im Experiment gemessen wird. Diesen Prozess nennt man einen Coreelektronen-Augerübergang. Stammen die beiden Elektronen z.B. aus dem L_1 und aus dem L_{23} Niveau des Atoms (Fig.2a, links), so spricht man von einem KL_1L_{23} -Augerprozess. (Diese Bezeichnung des Augerprozesses setzt das Vorliegen strenger j-j Kopplung im Atom voraus. Zur allgemeinen Klassifizierung von Augerübergängen siehe /9,10/) Ein grundsätzlich davon verschiedener Augerprozess ist in der rechten Hälfte von Fig.2a dargestellt. In diesem LVV-Prozess wird ein Loch in der L-Schale von einem Valenzelektron aufgefüllt, das wiederum als Augerelektron mit charakteristischer Energie den Festkörper verläßt. Wegen der Beteiligung von Valenzelektronen ist dieser Augerübergang sehr empfindlich auf den jeweiligen chemischen Bindungszustand des Elements.

Zwei wichtige Eigenschaften des Augerprozesses müssen herausgestellt werden:

- 1) weil die Energie der Augerelektronen aus einem 3-Teilchen Prozess resultiert, ist die Interpretation der Spektren über eine bloße Elementcharakterisierung hinaus schwierig.
- 2) Aus dem Auger-Experiment können nur Informationen über die besetzten Elektronenzustände gewonnen werden.

Im charakteristischen Energieverlustprozess wird durch das einfallende Primärelektron z.B. ein Interbandübergang eines Festkörperelektrons aus einem besetzten Valenzbandzustand in einen leeren Leitungsbandzustand angeregt (Fig.2b, links). Die erforderliche Energie ΔE_1 wird im Experiment als charakteristischer Energieverlust $E_L = \Delta E_1$ des zurückgestreuten Primärelektrons gemessen. Die Gesamtheit der Interbandübergänge ergibt das *Valenzelektronenanregungsspektrum* mit Energieverlusten bis $\approx 30\text{eV}$. Eine zweite Art von Energieverlustprozess beruht auf dem Übergang eines energetisch tiefer liegenden Coreelektrons in einen leeren Leitungsbandzustand, wobei die erforderliche Energie ΔE_2 wiederum als charakteristischer Energieverlust $E_L = \Delta E_2$ des zurückgestreuten Primärelektrons gemessen wird (Fig.2b, rechts). Diese Art von Übergängen erzeugt die *Coreelektronenanregungsspektren* mit Energieverlusten bis zu einigen Hundert eV. Neben diesen Einzelelektronenanregungen von Core- und Valenzelektronen gibt es noch weitere Streuprozesse, die zu charakteristischen

Energieverlusten der einfallenden Elektronen führen: die kollektiven Anregungen der Valenzelektronen (Plasmonen), welche energetisch im Bereich der Interbandübergänge liegen, sowie die Anregung von Phononen. Sie erzeugen Energieverluste im meV-Bereich und werden in den vorliegenden Experimenten nicht aufgelöst.

Die Vorteile des ELS-Experimentes sind:

- 1) Der Betrag von E_L hängt nur von zwei Energieniveaus ab, wodurch eine Interpretation der Spektren wesentlich erleichtert wird.
- 2) ELS liefert Informationen über besetzte und leere Elektronenzustände und damit über Grund- und Anregungszustände eines Systems.
- 3) Die möglichen Endzustände für Core- und Valenzelektronenübergänge sind gleich. Deshalb kann durch Kombination beider Arten von Spektren zusätzliche Information über Anzahl und energetische Lage der Valenzelektronenzustände gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen mit AES und ELS zunächst die Grundlagensysteme Si, Si-Oxid und Si-Nitrid untersucht werden und im Anschluß daran durch Kombination von AES und ELS mit Edelgasionenabtragung Tiefenprofile an MNOS-Speichersystemen erstellt werden. Der bisherige Stand der Forschung auf diesem Gebiet läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: ELS wurde im Bereich der Oberflächenphysik an Si-Oberflächen und an Si-Oxid durchgeführt, wobei meistens nur Valenzelektronenspektren gemessen wurden /13,14,16-24/. AES Arbeiten existieren für Si (siehe z.B./25-28/), Si-Oxid (siehe z.B./27,29-31/) und Si-Nitrid /32-37/. Außerdem wurden bisher zwei Tiefenprofilanalysen von MNOS-Systemen veröffentlicht /34,36/. In diesen Arbeiten wurde eine Kombination von AES und Ionenabtragung angewandt. Die Ergebnisse beschränkten sich im wesentlichen auf die Elementzusammensetzung, genauere Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse, insbesondere in den Grenzflächenbereichen, konnten nicht gefunden werden.

Um diese Informationen zu erhalten, soll in der vorliegenden Arbeit erstmals die Kombination von AES und ELS zur Tiefenprofilanalyse verwendet werden. Dabei ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie im Gegensatz zu den bisher bei Tiefenprofilanalysen verwendeten Methoden AES, Sekundärionenmassen-Spektroskopie (SIMS), Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Rutherford-Ionenrück-

streuung (IBS) in der Lage, Informationen über die elektronischen Anregungszustände zu liefern. Diese bestimmen aber wesentlich die Eigenschaften eines Systems unter Einwirkung äußerer Felder, hier z.B. das Verhalten des MNOS-Speichersystems beim elektrischen Stromfluß durch das Dünnoxid, wie etwa bei Umschreibevorgängen.

II EXPERIMENTELLES

II 1. ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE-EXPERIMENTE

Die Auger- und Elektronenenergieverlustexperimente wurden in einer kommerziellen Edelstahl-Ultrahochvakuumapparatur durchgeführt, die mit verschiedenen Analysemethoden ausgerüstet ist.

II 1.1 EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

Die in dieser Arbeit verwendete experimentelle Anordnung ist in Fig.3 skizziert. Die jeweilige Probe befand sich in einer UHV-Kammer; deren Ausrüstung besteht aus einem LEED-System (Low Energy Electron Diffraction) mit 4-Gitter-Optik, einem Einpass-Zylinderspiegel-Spektrometer mit koaxialer Elektronenkanone, einer speziellen Ionenkanone mit ebenem Strahlprofil, sowie einem Quadrupolmassenspektrometer. Für die einzelnen Experimente konnte die Probe mit Hilfe eines Manipulators in verschiedene Stellungen gebracht werden. Der Manipulator ermöglichte Translationen in drei zueinander senkrechten Richtungen und Drehung um zwei zueinander senkrechte Achsen.

Für kristalline Proben lieferte das LEED-System niederenergetische Elektronenbilder der Oberfläche, die durch ein Fenster beobachtet werden konnten. Diese Beugungsbilder dienten zu Feststellung, ob sich der Oberflächenbereich der jeweiligen Probe im kristallinen Zustand befand. Mit dem Zylinderspektrometer wurden die Auger- und ELS-Spektren gemessen. Die Ionenkanone lieferte Edelgasionenstrahlen mit Energien zwischen 200eV und 5keV, so daß die Proben gereinigt oder abgetragen werden konnten. Mit

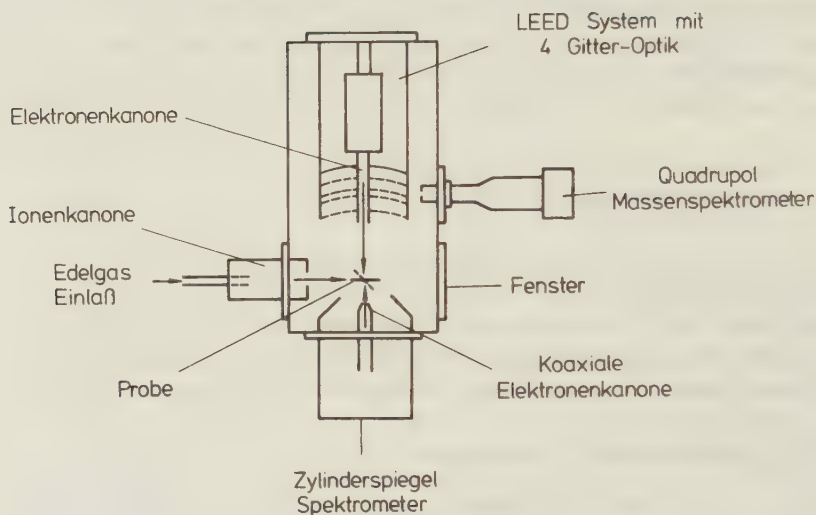


Fig. 3: Experimentelle Anordnung für LEED, Auger und Elektronen-Energieverlustspektroskopie

Hilfe einer Turbomolekularpumpe, einer Ionengetterpumpe und einer Titanverdampferpumpe konnte in der Kammer ein Arbeitsdruck (Elektronenkanonen in Betrieb) von einigen 10^{-10} Torr gehalten werden. Die Restgaszusammensetzung wurde mit dem Quadrupolmassenspektrometer (ausgerüstet mit Sekundärelektronenvervielfacher und Elektrometerverstärker, Empfindlichkeitsbereich 10^{-14} bis 10^{-5} Torr) kontrolliert. Die Proben konnten durch Stromzuführung über den Manipulator direkt geheizt und ihre Oberflächentemperatur durch das Fenster mit einem optischen Pyrometer bestimmt werden.

Fig. 4 zeigt eine Abbildung der UHV-Apparatur mit der Analysekammer und den wichtigsten experimentellen Komponenten.

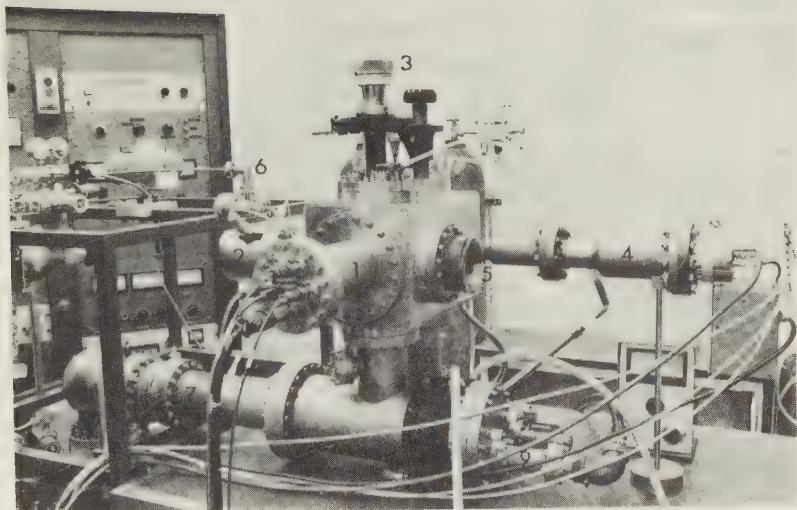


Fig. 4: UHV-Apparatur zur Messung von LEED, Auger und ELS:
1 Zylinderspektrometer, 2 Ionenkanone, 3 Probenmanipulator,
4 Quadrupolmassenspektrometer, 5 Fenster, 6 Gaseinlaßsystem
mit Dosierventil, 7 Anschluß zum Turbomolekularpumpstand,
8 Anschluß zur Ionengetterpumpe, 9 Titanverdampferpumpe.
Das LEED-System befindet sich an der dem Zylinderspektro-
meter gegenüberliegenden Seite.

Im folgenden sind die wesentlichen technischen Daten des Zylinderspektrometers, seiner Elektronenkanone und der Ionenkanone zusammengestellt:

<u>Zylinderspektrometer:</u>	Analysatorsystem	koaxialer Zylinder
	Transmission	11.7%
	Energiebereich	0-3000eV
	Energieauflösung $\frac{\Delta E}{E}$	besser als 0,5%
	Elektronenverstärker	15-stufiger BeCu-SEV
Koaxiale		
<u>Elektronenkanone:</u>	Strahlenenergie	20-3000eV
	Einstellgenauigkeit	1V
	Stabilität	0.01%
	Strahlstrom(reguliert)	0.5 μ A bei 50eV bis 200 μ A bei 3keV
	Einstellgenauigkeit	0.1 μ A
	Stabilität	0.1%
	Strahldurchmesser	25-200 μ m
<u>Ionenkanone:</u>	Typ	Penningionenquelle mit elektromagnetischer Fokussierungslinse
	Ionenarten	Edelgase, Sauerstoff, Stickstoff
	Ionenenergie	200eV-5keV
	Strahldurchmesser	4-40mm
	Strahlstromdichte	1-50 μ A/cm ²
	typischer Betriebs- druck in der Analyse- kammer	einige 10 ⁻⁵ Torr

Verwendet wurden nur hochreine Gase(Reinheit >99,999%), die über ein abpumpbares und ausheizbares Gaseinlaßsystem mit Hilfe eines Dosierventils in die Ionenkanone eingelassen werden konnten.

II 1.2 MESSPRINZIPIEN FÜR AES UND ELS

Sowohl bei der Auger- als auch der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie stellen die zu messenden charakteristischen Sekundärelektronen nur ein schwaches Signal auf einem großen,

aber glatten Untergrund dar. Um diese Strukturen dennoch sichtbar zu machen, werden die Spektren üblicherweise differenziert. Dies erfolgt direkt während der Messung durch Verwendung einer elektronischen Modulationsmeßtechnik. Die dazu in der vorliegenden Arbeit benützte Anordnung zeigt die elektrische Prinzipschalt-skizze von Fig.5. Ein Sinusgenerator erzeugt eine Modulations-

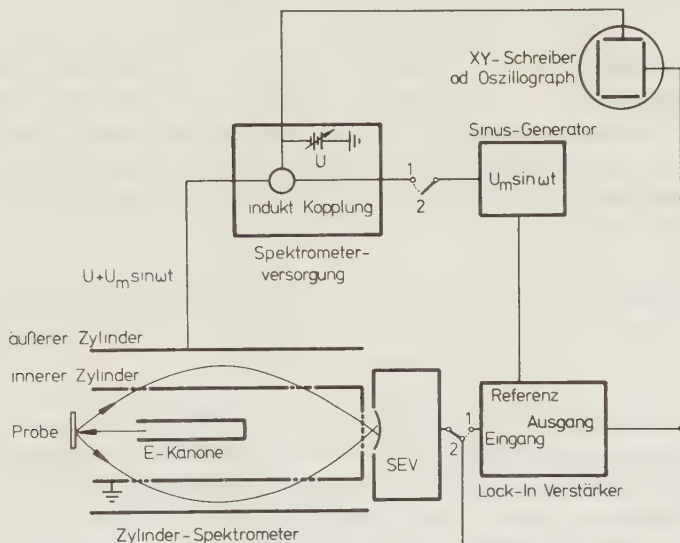


Fig.5: Prinzipschalt-skizze zur Messung von AES und ELS. Stellung 1: Messung der 1. bzw.2. Ableitung der Elektronenverteilung $dN(E)/dE$ bzw. $d^2N(E)/dE^2$
Stellung 2: Messung von $N(E)$

spannung $U_m \sin(\omega t)$ mit variabler Modulationsamplitude U_m (0-20V). Diese Spannung wird in der Spektrometerversorgungseinheit der Spannung U (0-3000V) induktiv aufgekoppelt, die zwischen innerem und äußerem Zylinder des Spektrometers angelegt ist und der Energiefilterung der zu messenden Sekundärelektronen dient. Diese

wiederum bilden am Spektrometerausgang einen Wechselstrom, der im Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verstärkt wird. Das am Ausgang des SEV erzeugte Wechselspannungssignal gelangt in einen phasen- und frequenzempfindlichen Lock-In-Verstärker, in dem wahlweise sein Wechselspannungsanteil der Frequenz ω oder der doppelten Frequenz 2ω gemessen werden kann. Das endverstärkte Gleichspannungssignal I_ω bzw. $I_{2\omega}$ gelangt zur Y-Ablenkung eines Schreibers oder Oszillographen, an dessen X-Ablenkung eine zu U und damit zur Energie E proportionale Spannung angelegt ist.

In dieser Meßstellung 1 kann das einfach bzw. zweifach differenzierte Sekundärelektronenspektrum gemessen werden, in Meßstellung 2 (ohne Sinusgenerator und Lock-In Verstärker) das undifferenzierte Spektrum: ohne Modulation ist das Ausgangssignal des Zylinderspektrometers proportional zum Produkt aus der Energie E und der Energieverteilung $N(E)$

$$I \propto E \cdot N(E) \quad (1)$$

Nach einfacher bzw. doppelter Differentiation erhält man unter der Voraussetzung $U_m \ll U$ die Signale

$$I_\omega \propto U_m [E \cdot dN(E)/dE + N(E)] \quad (2)$$

$$I_{2\omega} \propto U_m^2 [E \cdot d^2N(E)/dE^2 + 2dN(E)/dE] \quad (3)$$

Sie sind in erster Näherung proportional zur 1.bzw.2. Ableitung der Energieverteilung nach der Energie. Sie erscheinen mit höherer Energie gemäß dem Faktor E verstärkt und besitzen zusätzlich einen energieabhängigen Untergrund gemäß $N(E)$ bzw. $dN(E)/dE$.

Weitere Details über die Eigenschaften des Zylinderspektrometers sowie über die Prinzipien der Modulationsmeßtechnik sind aus der Literatur ersichtlich (siehe z.B./9-11/).

Entsprechend der allgemeinen Anwendung wurden auch in der vorliegenden Arbeit die Augerspektren in der 1.Ableitung, die Energieverlustspektren in der 2.Ableitung gemessen (zur Begründung siehe Teil III 1.). In Fig.6 ist am Beispiel des Primärsignals von elastisch zurückgestreuten Elektronen der Energie $E = 100\text{eV}$ die Messung der Energieverteilung und ihrer Ableitungen demonstriert. Es ist ersichtlich, daß das Maximum in $N(E)$, der Nulldurchgang der 1. Ableitung und das Maximum der negativen 2.Ableitung zusammenfallen.

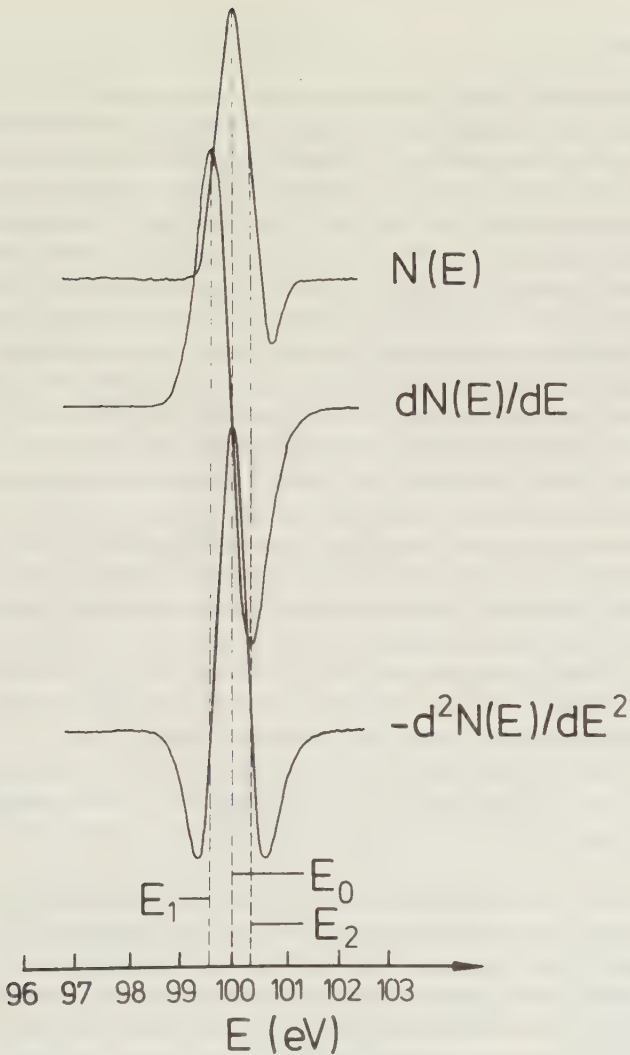


Fig. 6: Elektronenenergieverteilung $N(E)$ sowie 1. und 2. Ableitung am Beispiel des Primärelektronensignals bei der Energie $E = 100 \text{ eV}$. Modulationsamplitude $U_m = 0.5 \text{ V}$, Meßempfindlichkeiten in willkürlichen, verschiedenen Einheiten.

II 2. PROBEN

Die untersuchten Si-Proben waren polierte, einkristalline Scheiben (Dicke 200 μ m, Durchmesser 32mm), hergestellt von der Firma Siemens als Ausgangsmaterial für die MOS-Technologie. Die amorphen Si-Oxidschichten wurden auf solchen Scheiben durch thermische Oxidation hergestellt. Dies erfolgte entweder direkt in der UHV-Apparatur oder in kommerziellen hochreinen Oxidationssystemen. Die Herstellungsverfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben (z.B./1,2,38,39/). Die amorphen Si-Nitridschichten wurden in speziellen CVD-Reaktoren durch chemische Reaktion zwischen NH_3 und SiH_4 bzw. zwischen NH_3 und SiCl_4 hergestellt. Die Abscheidung des Si-Nitrids erfolgt dabei auf der stets vorhandenen, natürlichen Si-Oxidschicht (Schichtdicke etwa 10-30 $\text{\AA}$). Durch Variation der Herstellparameter wie Abscheidetemperatur und -dauer, Nachtemperungsbehandlung, Zusammensetzung der Reaktionspartner, mögliche Sauerstoffzugabe können dabei Schichtdicke und chemische Zusammensetzung (Einbau von H-, O-, Cl-Atomen) verändert werden und damit auch die elektrischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit der dielektrischen Schicht, Dichte der Grenzflächenzustände und -ladungen im Si/Si-Oxid/Si-Nitrid Grenzflächenbereich. (Zu Herstellung und Eigenschaften der Si-Nitridschichten siehe z.B./1,5,6,40-42/).

Der optische Brechungsindex und die Dicke der Schichten konnten mit einem Laser-Ellipsometer ($\lambda = 632.8\text{nm}$), die elektrischen Eigenschaften an C(U)- und Leitfähigkeitsmeßplätzen /42/ bestimmt werden.

Vor dem Einbau in die UHV-Apparatur wurden die Proben auf die Größe $10 \times 14\text{mm}^2$ geschnitten, jeweils 5min in Trichloräthylen und in Aceton gekocht, anschließend in bidestilliertem Wasser gespült und mit trockenem Stickstoff abgeblasen. Der Einbau in die Apparatur und das Abpumpen auf $p < 10^{-3}$ Torr erfolgten innerhalb 15min. Mit Ausheizen (12h, 200°C) war der Druck in der Analysekommer innerhalb 48h auf 10^{-10} Torr, ohne Ausheizen auf 10^{-9} Torr.

Weitere Details über Herstellung und Präparation der Proben sind bei der jeweiligen Diskussion in Teil III aufgeführt.

III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im ersten Abschnitt wird untersucht, welche Informationen mit AES und ELS an den Grundlagensystemen Si, Si-Oxid und Si-Nitrid gewonnen werden können. Diese sollten dabei in einem möglichst definierten und reinen Zustand vorliegen (sie werden im folgenden mit Si, SiO₂ und Si₃N₄ bezeichnet): die *Silizium-Messungen* wurden an kristallinen (111)- und (100)-Oberflächen und im amorphen Zustand nach Argonionenbeschuß dieser Oberflächen in situ durchgeführt. Das *amorphe Si-Oxid* wurde durch thermische Oxidation mit Reinstsauerstoff(99,99%) in der UHV-Apparatur hergestellt, wobei die gewonnenen Ergebnisse an einer stufenweise durchgeführten Oxidationsreihe geprüft und erweitert wurden. Die *Silizium-nitrid-Messungen* erfolgten an einem Niederdruck-CVD-Siliziumnitrid, das von allen zur Verfügung stehenden CVD-Nitriden die geringste Sauerstoffverunreinigung aufwies. Diese Untersuchung wurde erweitert durch Messungen an Si-Nitridschichten, die mit Hilfe eines erstmals in der vorliegenden Arbeit entwickelten Verfahrens durch direkte Nitridierung der reinen Si-Oberfläche in der UHV-Apparatur hergestellt worden waren.

Im zweiten Abschnitt werden diese Ergebnisse zur Charakterisierung technologisch interessanter Varianten der Grundlagensysteme angewandt.

Untersucht wurden *Plasma-Silizium* und *Plasma-Siliziumnitrid*, deren besondere Eigenschaften durch den Einbau großer Wassermengen zustande kommen, ein *thermisches Gateoxid* aus der MOS-Technologie, zwei verschiedene *natürlich gewachsene Oxide* (auf kristallinem- bzw. Plasma-Si), sowie Si-Nitride mit steigendem Sauerstoffgehalt, sog. *Si-Oxinitride*. Alle diese Schichten spielen in der gegenwärtigen MOS- bzw. MNOS-Technologie sowie in der Solarzellenentwicklung eine wesentliche Rolle

Im letzten Abschnitt wird am Beispiel eines typischen Dünnoxid-MNOS-Speichersystems zum ersten Mal die Aussagekraft von Tiefenprofilen mit AES und ELS demonstriert.

III 1. GRUNDLAGENSYSTEME

Zu Beginn sollen die Augerspektren sowie die mit ELS gemessenen Core- und Valenzelektronenanregungsspektren für Si, SiO_2 und Si_3N_4 in der Übersicht gezeigt und dabei die Meßparameter diskutiert werden. Die Interpretation insbesondere der ELS-Spektren erfolgt für die einzelnen Stoffe getrennt.

III 1.1. AES- UND ELS-SPEKTREN VON Si, Si-OXID UND Si-NITRID

In Fig.7 sind die Augerspektren in der ersten Ableitung der Elektronenverteilung $dN(E)/dE$ dargestellt für kristallines Silizium am Beispiel der Si(111)7x7-Oberfläche, für Si-Oxid hergestellt durch thermische Oxidation der Si(111)Oberfläche in situ ($P_{\text{O}_2} = 1\text{Torr}$, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 10\text{min}$) und für ein Niederdruck-CVD-Siliziumnitrid hergestellt von der Firma Siemens, München, aus einem NH_3/SiH_4 Gemisch (opt.Brechungsindex $n = 1.98$, Schichtdicke $d = 450\text{\AA}$).

Die Spektren werden üblicherweise in der 1. Ableitung gemessen und die Anregungsenergien vereinbarungsgemäß den Minima der auftretenden Doppelpeaks zugeordnet, da diese bei unsymmetrischen Signalen stets deutlicher ausgeprägt sind /9-11/. Die in dieser Arbeit verwendeten Meßparameter für AES sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Meßparameter für AES

	Augerenergien < 1000eV	Augerenergien > 1000eV
Primärenergie E_{pr}	2KeV	3KeV
Primärstrom I_{pr}	5 μA	5 μA
Modulationsspannung U_{m}	2V	5V
Modulationsfrequenz f_{m}	17kHz	17kHz
Verstärkerspannung U_{SEV}	1300V	1300V
Zeitkonstante τ (Lock-In)	10-300msec	1sec
Empfindlichkeitsbereich (Lock-In)	1mV-10mV	500 μV -1mV
Meßrate	15min/1000eV	15min/500eV

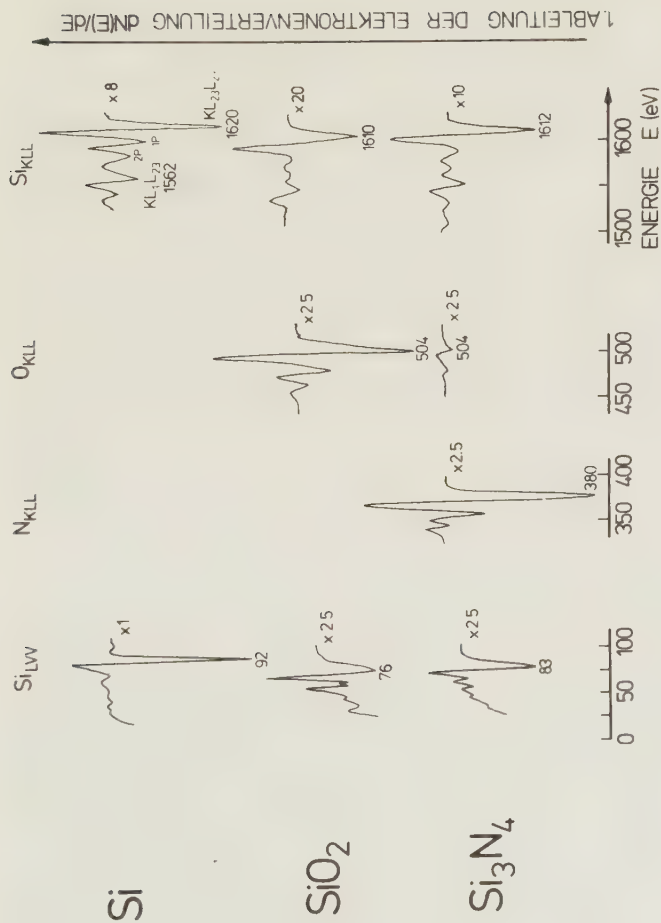


Fig. 7: Augerelektronenspektren, gemessen in der 1. Ableitung der Elektronenverteilung, für Si(111)7x7, amorphes SiO₂ und Si₃N₄. Zusammenstellung der Meßparameter in Tab.1

Die Meßparameter wurden so gewählt, daß keine Elektronenstrahl-desorptionseffekte auftraten (siehe Teil III 3.1.), und gleichzeitig ein möglichst hohes Signal-Rauschverhältnis erzielt wurde.

Diskussion der AES-Spektren: Die Augermessung für elementares Silizium zeigt das Si_{LVV} -Spektrum mit dem charakteristischen Hauptsignal bei 92eV und das Si_{KLL} -Spektrum mit dem $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Übergang bei 1620eV, den zugehörigen Plasmonverlusten 1. und 2. Ordnung bei 1602eV und 1585eV, sowie dem KL_1L_{23} -Übergang bei 1562eV (weitere, weniger intensive Signale des KLL-Spektrums sind hier nicht gezeigt). Diese Strukturen stimmen gut mit den bisher veröffentlichten Spektren überein /25-27,30,43-45/.

Das Si_{LVV} -Spektrum von SiO_2 hat sich im Vergleich zu elementarem Si völlig verändert und zeigt jetzt das Hauptsignal bei 76eV. Das Si_{KLL} -Spektrum zeigt eine Verschiebung nach niedrigeren Energien ("chemical shift"), das $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Signal liegt jetzt bei 1610eV und zeigt eine Halbwertsbreite von etwa 15eV gegenüber 8eV bei elementarem Si. Die Plasmonverluste zeigen ein Anwachsen der Verlustenergien ($\hbar\omega_{\text{B}} \approx 22\text{eV}$) bei gleichzeitiger Abnahme der Peakhöhen. Das $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Signal des O_{KLL} -Spektrums zeigt einen "chemical shift" von 512eV für elementaren Sauerstoff nach 504eV. Auch diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den bisher bekannten Daten aus der Literatur /11,27,29-31,43,44/.

Bei Si_3N_4 wird wiederum ein verändertes Si_{LVV} -Spektrum gefunden mit dem Hauptpeak jetzt bei 83eV. Das $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Signal des N_{KLL} -Spektrums für Stickstoff in Siliziumnitrid liegt bei 380eV. Das Si_{KLL} -Spektrum von Si_3N_4 besitzt folgende Eigenschaften: Die KLL-Übergangsenergien sind gegenüber elementarem Si um etwa 8eV erniedrigt, die Plasmonverluste sind intensiver als bei SiO_2 und haben Verlustenergien von $\hbar\omega_{\text{B}} \approx 19\text{eV}$. Die Halbwertsbreite des $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ -Signals ist etwa 10eV. Zusätzlich ist eine geringe Sauerstoffverunreinigung vorhanden, wobei die gemessene Augerenergie von 504eV auf den Oxidzustand deutet. Die bisher in der Literatur veröffentlichten Augerspektren von Si-Nitrid /32-37/ stimmen teilweise mit den hier gefundenen Ergebnissen überein, zum Teil unterscheiden sie sich jedoch in den

Si_{L_{VV}}-Spektren. Dies kann, wie in Teil III 5. der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, auf den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt und auf den Edelgasionenbeschuß (zur Reinigung der Oberfläche) zurückgeführt werden.

Die Augerspektren liefern uns folgende Informationen:

- (i) Die quantitative Elementzusammensetzung läßt sich aus den p-p Höhen der in der ersten Ableitung gemessenen Augerübergänge Si_{KLL}, O_{KLL} und N_{KLL} ermitteln.
- (ii) Informationen über die chemischen Bindungszustände der Elemente sind in den Energieverschiebungen der KLL-Signale (chemical shifts) und vor allem in den Linienformen der Si_{L_{VV}}-Spektren enthalten.

Zur Elementzusammensetzung: Die quantitative Elementanalyse ist ein Hauptproblem der Auger-Grundlagenforschung und bis jetzt nur näherungsweise gelöst. Die Einzelheiten sind in der Literatur ausführlich dargestellt (siehe z.B. /9-11,48,49/), hier sollen nur die wichtigsten Punkte zusammengefaßt werden. Für den Augerstrom eines XYZ-Augerüberganges des Elements α gilt

$$I_{\alpha,XYZ} = (4\pi)^{-1} \iiint I(E,z) \cdot \sigma_{\alpha,X}(E) \cdot T_{\alpha,XYZ} \cdot \exp[-z/\lambda_{\beta}(E_{\alpha,XYZ}) \cos\theta] \cdot n_{\alpha}(z) dz dE d\Omega \quad (4)$$

dabei sind $I(E,z)$ der Anregungsfluß mit Energie E in der Tiefe z , $\sigma_{\alpha,X}(E)$ der Ionisationswirkungsquerschnitt des Niveaus X im Element α für Elektronen der Energie E , $T_{\alpha,XYZ}$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen XYZ-Augerübergang im angeregten Atom, und $n_{\alpha}(z)$ ist die Atomkonzentration des Elements α in der Tiefe z . $\lambda_{\beta}(E_{\alpha,XYZ})$ ist die mittlere freie Weglänge für ein XYZ-Augerelektron des Elements α in der chemischen Matrix β (β ist der Index für die Gesamtheit der vorhandenen Elementarten), und die Exponentialfunktion beschreibt die Austrittswahrscheinlichkeit eines XYZ-Augerelektrons aus der Tiefe z in Richtung θ zur Oberflächennormalen.

Mit den Annahmen einer konstanten Elementzusammensetzung über den Bereich der Austrittstiefe, einer isotropen Augerelektronenemission und mit der Definition

$$I(E,z) = I_{pr} + I_B(E,z) \quad (5)$$

d.h. der anregende Elektronenfluß setzt sich aus dem Primärelektronenstrom (der Energie E_{pr}) und einem Beitrag von zurückgestreuten Primärelektronen zusammen, lassen sich die "Elementempfindlichkeitsfaktoren" einführen

$$S_{\alpha, XYZ} = T_{\alpha, XYZ} \cdot \sigma_{\alpha, X}(E_{pr}) \cdot \lambda_{\beta}(E_{\alpha, XYZ}) \cdot f_B(E_{pr}, E_X) \quad (6)$$

wobei $f_B(E_{pr}, E_X)$ der sog. Rückstreufaktor ist.

Dann ergibt sich für die Atomkonzentration des Elements α

$$c_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{N} = \frac{(I_{\alpha}/S_{\alpha})}{\sum_{\beta} (I_{\beta}/S_{\beta})} \quad (7)$$

wobei N die Gesamtatomkonzentration darstellt.

In der Auger-Grundlagenforschung wird versucht, die einzelnen Faktoren von (6) experimentell und theoretisch zu ermitteln/49/. Dabei besteht insbesondere das Problem, daß die freie Weglänge λ und der Rückstreufaktor f stark von der chemischen Matrix abhängen. Den Augerstrom ermittelt man aus der $N(E)$ -Verteilung der Augerelektronen, die man durch Integration der gemessenen $dN(E)/dE$ Spektren sowie nach Untergrundabzug und Entfaltung bezüglich der Spektrometerverbreiterung und der inelastischen Verluste erhält /11,28,49/.

Dieses Verfahren ist sehr aufwendig; deshalb hat man für die Anwendung eine Näherungsmethode entwickelt, bei der Gleichung (7) auf die p-p Höhen der in der 1. Ableitung gemessenen Augersignale angewendet wird, wobei die Elementempfindlichkeitsfaktoren experimentell geeicht werden /10,48,49/. Entscheidend für den Erfolg der Methode ist, daß man Coreelektronen-Augerübergänge benutzt (ihre Linienform ist in erster Näherung symmetrisch und von der chemischen Bindung unabhängig) und daß die S_{β} an Proben mit ähnlicher chemischer Matrix wie der zu untersuchenden geeicht werden. Der relative Fehler der Methode liegt dann bei $\lesssim 10\%$.

Die obigen Bedingungen können in dieser Arbeit erfüllt werden: die Elementempfindlichkeitsfaktoren (relativ zum Ag(351eV)-Signal) der Augerübergänge $Si_{KL_{23}L_{23}}$, $O_{KL_{23}L_{23}}$ und $N_{KL_{23}L_{23}}$ konnten für elementares Si, für SiO_2 und für ein Si-Nitrid der Zusammensetzung $Si_{54}N_{46}$ aus /48/ berechnet werden:

$S_{Si} = 0.044/0.042/0.056$ in elementarem Si/Si-Oxid/Si-Nitrid;
 $S_O = 0.026$ in Si-Oxid; $S_N = 0.23$ in Si-Nitrid; $S_C = 0.18$ für elementaren Kohlenstoff.

Die Umrechnungsfaktoren für $E_{pr} = 3\text{keV}/2\text{keV}$ konnten auf einfache Weise experimentell ermittelt werden.

Zur Auswertung muß Beziehung (7) noch durch einen Meßfaktor d modifiziert werden.

$$C_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{N} = \frac{\frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha} \cdot d_{\alpha}}}{\sum_{\beta} \frac{I_{\beta}}{S_{\beta} \cdot d_{\beta}}} \quad (8)$$

$$d_{\beta} = L_{\beta} \cdot U_{m,\beta} \cdot I_{pr,\beta} \quad (9)$$

wobei L Lock-In-Verstärkerempfindlichkeit

U_m Modulationsamplitude

I_{pr} Primärstrom

Beziehung (8) liegt allen in dieser Arbeit folgenden quantitativen Augerabschätzungen zugrunde.

Für das UHV-Siliziumoxid aus Fig.7 ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Si}_{35}\text{O}_{65}$ und für das CVD-Siliziumnitrid $\text{Si}_{39}\text{N}_{58}\text{O}_{03}$. Die mit AES gefundenen Elementkonzentrationen kommen also den stöchiometrischen Zusammensetzungen sehr nahe (SiO_2 entspricht $\text{Si}_{33}\text{O}_{67}$; Si_3N_4 entspricht $\text{Si}_{43}\text{N}_{57}$), die für thermisches Si-Oxid bzw. für CVD-Si-Nitrid mit hohem NH_3/SiH_4 Verhältnis schon in früheren Arbeiten mit Ionenrückstreuanalyse bestätigt wurden /63,64/.

Zur chemischen Information: Die Energieverschiebungen der Core-elektronen-Augerübergänge zeigen nur, ob chemische Bindung zwischen bestimmten Elementen vorliegt; genauere Informationen über die chemischen Bindungszustände sind in der Linienform des Si_{LVV} -Signals enthalten, dessen Struktur von der Besetzungsdichte der Elektronenzustände im Valenzband abhängt. Aus dem Si_{LVV} -Augerspektrum kann Information über die Zustandsdichte im Valenzband gewonnen werden, wie das am Beispiel von Si und SiO_2 schon gezeigt wurde /26-28/. Die Methoden sind wiederum sehr aufwendig; ein Hauptproblem ist die Berechnung der Augerübergangsmatrixelemente, die sich als energie- und symmetrieabhängig erweisen. Dieses Verfahren bleibt somit der Auger-Grundlagenforschung vorbehalten.

In der vorliegenden Arbeit sollen Details über die chemischen Bindungszustände aus den ELS-Spektren gewonnen werden, die Infor-

mationen über die elektronischen Grund- und Anregungszustände liefern.

Fig.8 zeigt die Core- und Valenzelektronenspektren (abgekürzt CE und VE) von Si, SiO₂ und Si₃N₄ (gleiche Proben wie in Fig.7).

Die Meßparameter sind in Tab.2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Meßparameter für ELS

	VE	CE Si(2p)	CE N(1s)	CE O(1s)
Primärenergie E_{pr}	100eV	170eV	540eV	670eV
Primärstrom I_{pr}	1 μ A	2.5 μ A	5 μ A	5 μ A
Modulationsspannung U_m	0.5V	1V	2V	2V
Meßbereich S(Lock-In)	5 μ V	2 μ V	2 μ V	2 μ V
Modulationsfrequenz f_m	17kHz	17kHz	17kHz	17kHz
Verstärkerspannung U_{SEV}	1300V	1300V	1300V	1300V
Zeitkonstante τ (Lock-In)	1sec	3sec	3sec	3sec
Meßrate	15min/50eV	5min/50eV	50min/50eV	50min/50eV

Die Valenzelektronenspektren können auch mit 1V Modulationsspannung gemessen werden, ohne daß ihre Auflösung wesentlich verschlechtert wird. Dies bringt aber eine vierfach höhere Intensität der Spektren und damit eine entsprechend kürzere Meßzeit. Die Coreelektronenspektren müssen aufgrund ihrer geringen Intensität mit höheren Modulationsamplituden gemessen werden, um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Bei den hohen Primärenergien (540 bzw.670eV) ist es wichtig, die Meßparameter so zu wählen, daß keine Elektronenstrahldesorptionseffekte auftreten (siehe dazu Teil III 3.1.).

Mit Fig.8 soll an dieser Stelle nur demonstriert werden, daß die ELS-Spektren detaillierte Strukturen aufweisen und sich auch genügend unterscheiden, so daß man erwarten darf, wesentliche Informationen aus ihnen zu gewinnen. Dies wird in den folgenden Abschnitten im einzelnen gezeigt.

Abschließend soll Fig.9 noch am Beispiel des Valenzelektronenspektrums der Si(111)7x7 Oberfläche verdeutlichen, welchen Vorteil für die Interpretation der ELS-Spektren der Übergang von der 1. zur 2.Ableitung bringt: die Strukturen der charakteristischen Energieverluste treten stärker hervor, und ihre energetische Lage kann wesentlich genauer bestimmt werden.

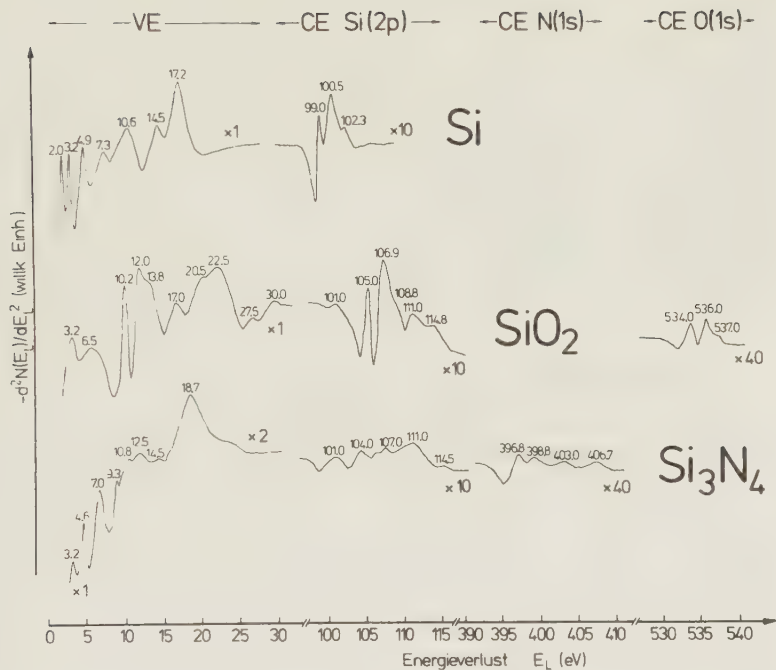


Fig. 8: Valenzelektronenspektren VE, Coreelektronenspektren CE Si(2p), CE N(1s) und CE O(1s), gemessen in der 2. Ableitung der Elektronenverteilung, für Si(111)7x7, amorphes SiO_2 und Si_3N_4 . Zusammenstellung der Meßparameter in Tab. 2

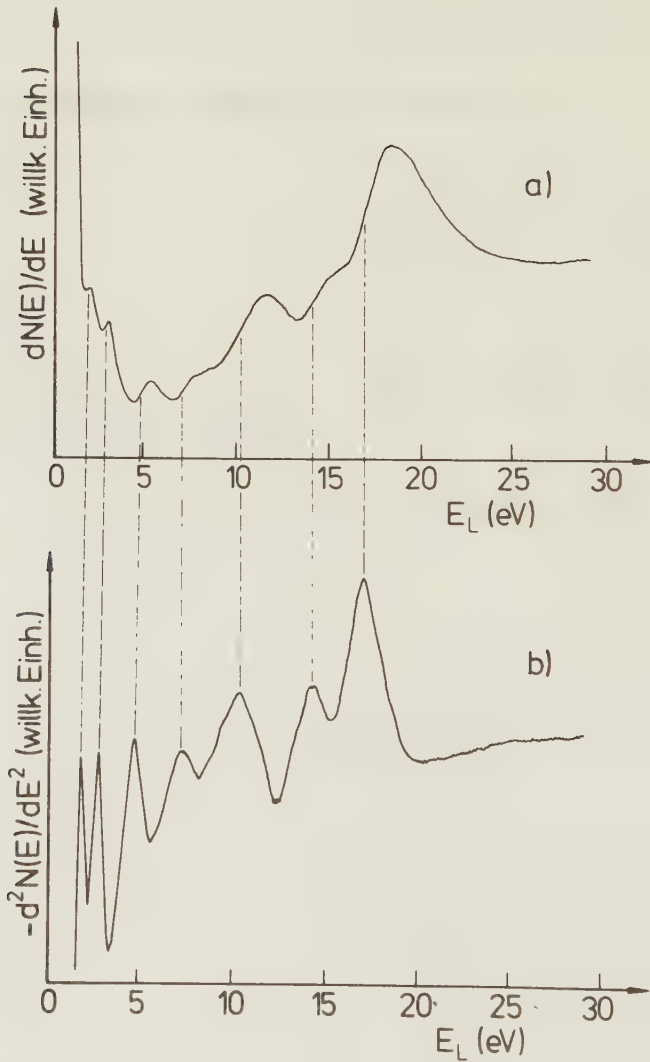


Fig. 9: Vergleich der 1. und 2. Ableitung für das Valenzelektronenspektrum der Si(111)7x7 Oberfläche.
 Meßparameter: $E_{pr} = 100\text{eV}$, $I_{pr} = 1\mu\text{A}$, $U_m = 0.5\text{V}$,
 $S = 2\text{mV}$ bzw. $5\mu\text{V}$ für die 1. und 2. Ableitung

III 1.2. SILIZIUM

Silizium stellt das meistverwendete Basismaterial für integrierte Schaltungen dar. Hauptsächlich benützt werden kristalline Si-Scheiben mit (100)- oder (111)-orientierten Oberflächen /1-3,38/, in neuester Zeit wird insbesondere im Rahmen der Solarzellenentwicklung auch die Verwendung von Poly-Si und amorphem Si /50-53/ diskutiert. Die Eigenschaften der Isolator-Halbleiter Grenzfläche im MOS bzw. MNOS-System lassen sich nur verstehen, wenn man auch die Eigenschaften der HL-Oberfläche kennt; denn dies kann zur Klärung der Frage beitragen, welcher Zusammenhang zwischen den Grenzflächenzuständen und -ladungen im Isolator-HL Grenzflächenbereich einerseits und den Oberflächenzuständen der Si-Oberfläche andererseits besteht /3,54/.

Fig.10 zeigt die Valenzelektronenspektren und die Si(2p)-Coreelektronenspektren der kristallinen Si(100)2x1 bzw. Si(111)7x7 Oberfläche und der durch Ar-Ionenbeschuß (3keV,10min) erzeugten amorphen Si-Oberfläche, sowie die LEED-Beugungsbilder der beiden kristallinen Oberflächen (Elektronenenergie 50eV). Si(100)2x1 und Si(111)7x7 sind die bei Raumtemperatur stabilen Gleichgewichtszustände der reinen, kristallinen Si(100) bzw. Si(111) Oberfläche /55-57/. (Herstellung der kristallinen Oberflächen: Reinigung durch Argonionenbeschuß, thermisches Ausheilen bei $T \geq 1000^\circ\text{C}$)

Diese drei Si-Oberflächen wurden schon in früheren Arbeiten mit ELS untersucht /13,14,18,20-22,24/. Core- und Valenzelektronenspektren wurden bisher jedoch nur von *Ludeke und Koma* veröffentlicht /18,20/. Die Interpretation der ELS-Spektren wurde mit Hilfe von Adsorptionsexperimenten einerseits /14,20/ und durch Vergleiche mit theoretisch berechneten Oberflächen- und Volumenbandstrukturen andererseits /13.18.24/ unternommen. Im Fall der kristallinen Oberflächen spielen die Energieabhängigkeit der Anregungsmechanismen und das Auftreten von Beugungseffekten eine wesentliche Rolle für die Struktur der ELS-Spektren /13,24/. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen (siehe Fig.10):

Die Valenzelektronenspektren von Si(100)2x1 und Si(111)7x7 zeigen neben den kollektiven Valenzelektronenanregungen (Oberflächen- und Volumenplasmon ($\hbar\omega_s$ und $\hbar\omega_B$)) zusätzlich Einzelektronenan-

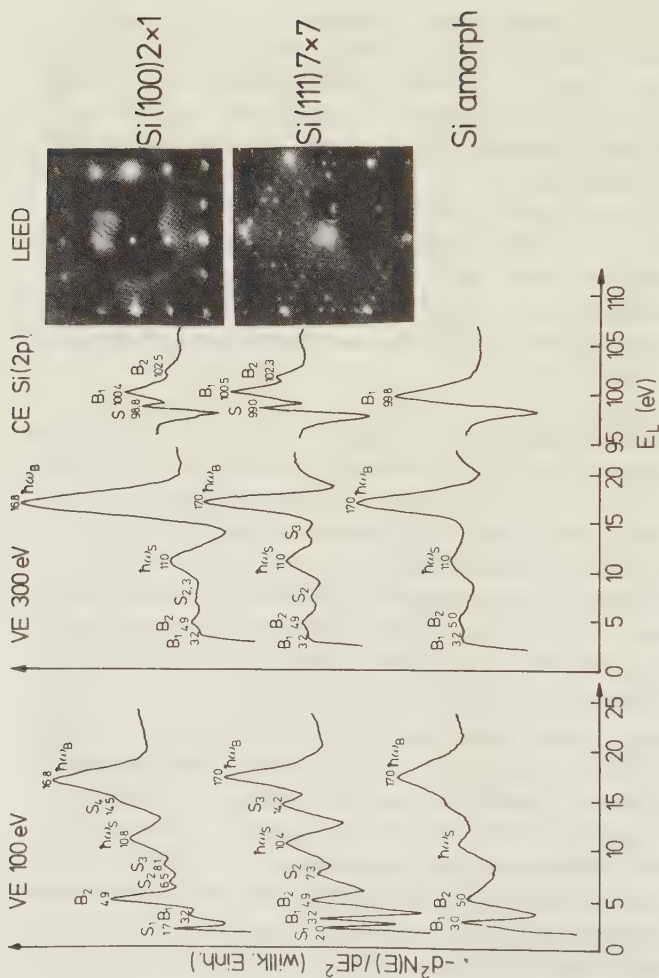


Fig. 10: Valenzelektronenspektren und Si(2p)-Coreelektronenspektren für Si(100)2x1, Si(111)7x7 und für Si amorph, hergestellt durch Ar-Ionenbeschuss (Ionenenergie 3keV, Strömdichte $\approx 10 \mu A/cm^2$, Dauer 10min) der kristallinen Si(111) Oberfläche, sowie LEED-Aufnahmen der kristallinen Oberflächen.

regungen, die auf Volumeninterbandübergänge zurückzuführen sind (B), bzw. auf Übergänge unter Beteiligung von Oberflächenzuständen (S). Die zugehörigen Coreelektronenspektren zeigen Anregungen des Si(2p)Elektrons in leere Oberflächen bzw. Volumenzustände (S bzw. B). Im Fall des amorphen Si sind die charakteristischen Energieverluste, die auf Oberflächenzustände zurückzuführen sind, in ihrer Intensität stark zurückgegangen bzw. vollständig verschwunden.

Oberflächenstruktur: Die LEED-Bilder für die kristalline Si(100)-Oberfläche zeigen ein 2-Domänen 2×1 Muster, d.h. die Oberflächenatomlage besitzt relativ zur quadratischen Einheitsmasche der Volumenlagen eine zweifache Überstruktur in Richtung eines Basisvektors. Die kristalline Si(111) Oberfläche weist relativ zur hexagonalen Einheitsmasche der Volumenlagen eine 7-fache Überstruktur auf, und zwar in beiden Einheitsrichtungen (zur Nomenklatur von LEED-Aufnahmen siehe z.B. /58/).

Volumenübergänge: Die charakteristischen Energieverluste B_1 (3.2eV) und B_2 (4.9eV) im Valenzelektronenspektrum der Primärenergie $E_{pr} = 100\text{eV}$ von Si(100) 2×1 und Si(111) 7×7 gehören zu Volumeninterbandübergängen in zwei verschiedene Leitungsbandzustände, die auch als Endzustände für die Si(2p) Coreelektronenanregungen B_1 (100.4 bzw. 100.5eV) und B_2 (102.5 bzw. 102.3eV) auftauchen. Im Fall des amorphen Si ist die energetische Lage der Volumeninterbandanregungen B_1 , B_2 nur wenig verändert. Die entsprechende Si(2p) Coreelektronenanregung B (99.8eV) zeigt jedoch eine deutliche Absenkung in der Energie des unteren Leitungsbandzustandes. Diese mit Volumenzuständen verbundenen, in ELS gemessenen Elektronenanregungen stimmen gut mit den optisch /59/ bzw. durch Röntgenabsorption /60/ gemessenen Daten überein.

Oberflächenübergänge: Im Valenzelektronenspektrum VE 100eV von Si(100) 2×1 bzw. Si(111) 7×7 tauchen niederenergetische Verlustpeaks S_1 (1.7eV) bzw. S_1 (2.0eV) auf, die zu Übergängen aus besetzten "dangling bond" Oberflächenzuständen gehören, dazu höhere Energieverluste S_2 - S_4 , die auf Übergänge aus besetzten "back bond" Oberflächenzuständen zurückzuführen sind (Zur Theorie der Oberflächenzustände von Si siehe z.B. /61,62/). Die jeweiligen Coreelektronenspektren zeigen Übergänge S (98.8 bzw. 99.0eV) der Si(2p) Elektronen in unbesetzte "dangling bond" Zustände.

Plasmonanregungen: In den VE 100eV Spektren aller drei Proben sind charakteristische Energieverluste hoher Intensität bei 17eV bzw. 10.6eV zu sehen, die auf kollektive Wechselwirkung mit den Valenzelektronen zurückzuführen sind und der Anregung eines Volumenplasmons ($\hbar\omega_B$) bzw. Oberflächenplasmons ($\hbar\omega_S$) entsprechen. Der Mechanismus der Plasmonanregung durch Elektronen ist im Rahmen der "dielektrischen Theorie" seit langem verstanden (siehe z.B. /9/).

In Fig.10 sind die VE-Spektren zusätzlich für $E_{pr} = 300\text{eV}$ gezeigt. Man erkennt deutlich die Intensitätszunahme der Plasmonverluste relativ zu den Einzelelektronenanregungen, unter denen wiederum die Oberflächenübergänge (S) zugunsten der Volumenübergänge (B) abgenommen haben.

VE 300eV-Spektren werden im weiteren Verlauf der Arbeit für alle Proben gezeigt, denn für die Tiefenprofilanalyse mit ELS ist es vorteilhaft mit höheren Primärenergien zu messen, um eine größere Informationstiefe zu erzielen (siehe Teil III 3.1.). $E_{pr} = 300\text{eV}$ hat sich dabei als bester Wert herausgestellt. Eine weitere Erhöhung der Primärenergien führt zu einer Verschlechterung der VE-Spektren, zurückzuführen auf die konstante Energieauflösung $\Delta E/E$ des Einpass-Zylinderspektrometers, auf die Intensitätszunahme der Plasmonanregungen gegenüber den Einzelelektronenanregungen und auf das Einsetzen von Elektronenstrahl-desorptionseffekten.

Die Ergebnisse an Si aus Fig.10 lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Si(100)2x1 und Si(111)7x7 unterscheiden sich in ihren ELS-Spektren hauptsächlich durch die Anzahl und die energetische Lage der Oberflächenanregungen. Diese erscheinen außerdem bei Si(111)7x7 wesentlich intensiver, zurückzuführen auf die etwa dreifach höhere Oberflächenzustandsdichte der Si(111)- im Vergleich zur Si(100)-Oberfläche. Das durch Ionenbeschuss in situ erzeugte amorphe Si zeigt nur noch schwache Oberflächenanregungen. Seine Volumenankregungen sind, was Intensität und energetische Lage betrifft, denen der kristallinen Proben ähnlich. Die Auger-spektren der verschiedenen reinen Si-Proben weisen dagegen nur sehr geringe Unterschiede auf, wie am Beispiel des Vergleichs zwischen kristalliner und amorpher Si(100) Oberfläche in Fig.11

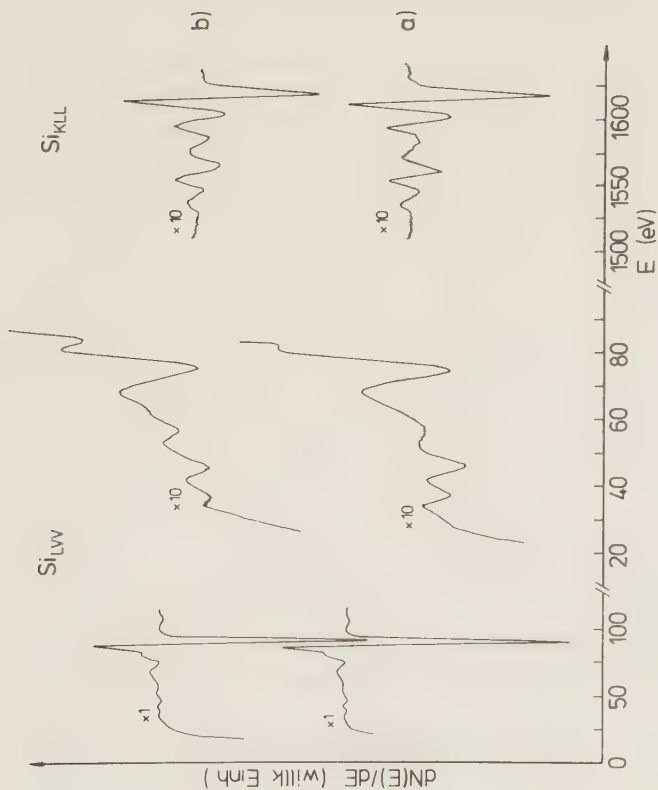


Fig. 11: Augerspektren der $Si(100)$ Oberfläche a) im kristallinen Zustand (100) 2×1 , b) nach Ar -Ionenbeschuss (Ionenenergie 3 keV, Stromdichte $10 \mu A/cm^2$, Dauer 10 min).

zu sehen ist. Dies stimmt mit früheren Ergebnissen überein, die gezeigt haben, daß die Oberflächenstruktur /25/ bzw. die Oberflächenzustandsdichte /27/ keinen wesentlichen Einfluß auf die AES-Spektren von Silizium haben.

Abschließend soll in Fig.12 noch die Empfindlichkeit der Valenzelektronenspektren auf Oberflächenverunreinigungen demonstriert werden, und zwar anhand des VE 100eV Spektrums der Si(111) Oberfläche mit verschiedenen Kohlenstoffverunreinigungen.

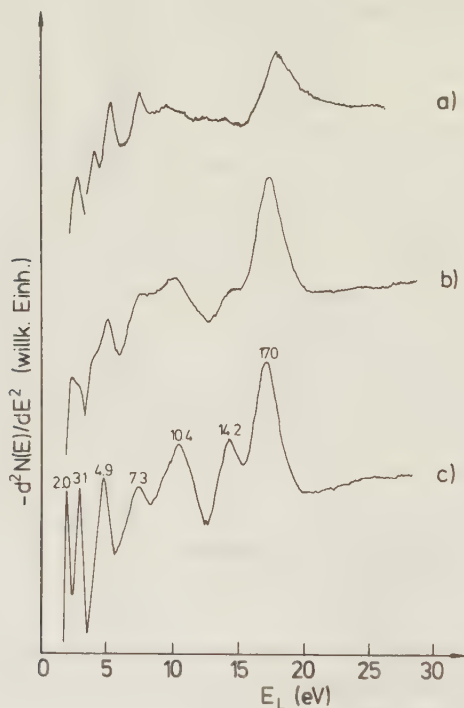


Fig. 12: ELS-Valenzelektronenspektrum ($E_{pr} = 100\text{eV}$) der Si(111)-Oberfläche mit verschiedenen Kohlenstoffverunreinigungen: a) AES p-p Verhältnis von Kohlenstoff zu Silizium $C(272\text{eV})/Si(92\text{eV}) \approx 0.6$, kein LEED-Bild, b) $C(272\text{eV})/Si(92\text{eV}) \approx 0.1$, LEED-Bild ohne Überstrukturreflexe, c) kein Kohlenstoffsignal in AES, LEED-Bild mit 7×7 Überstruktur.

III 1.3. SILIZIUMOXID

Thermisches Si-Oxid ist der nahezu ausschließlich verwendete Isolatorwerkstoff im MIS-Feldeffekttransistor. Neben seiner Rolle als dielektrische Schicht zwischen Metallelektrode und Halbleiter dient es zusätzlich dem Zweck, die HL-Oberfläche vor Verunreinigungen aus der Umgebung zu schützen und die physikalischen Eigenschaften der Isolator-HL Grenzfläche kontrolliert einzustellen /1-4,38,39/. Die Si-SiO₂ Grenzfläche besitzt insgesamt gesehen die besten Eigenschaften aller bisher bekannten HL-Isolatorkombinationen: in über 10-jähriger technologischer Entwicklung konnte eine derartige Reinheit des thermischen Oxidationsprozesses von Si verwirklicht werden, daß heute eine Grenzflächenzustands- und -ladungsdichte von $<10^{10} \text{ cm}^{-2}$ reproduzierbar möglich ist. Darauf beruhen überhaupt erst die Realisierung des Feldeffekts im MIS-System und seine Anwendung auf integrierte Schaltkreise mit einer hohen Anzahl von Einzelbauelementen. Dazu kommen die guten Eigenschaften des thermischen Si-Oxids als Maskierungsmaterial im IC-Herstellungsprozess. Zusätzliche Bedeutung hat das thermische Si-Oxid als Dünnoxid in MNOS Speichertransistoren erlangt.

Mit ELS gemessene Valenzelektronenspektren von thermischem Si-Oxid wurden bereits in der Literatur veröffentlicht /14,20,22/, die Arbeit von *Koma und Ludeke* /20/ zeigt zusätzlich Si(2p)- und O(1s)-Coreelektronenspektren.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Interpretation der Core- und Valenzelektronenspektren, insbesondere im Hinblick auf diejenigen Elektronenzustände, die eine Abweichung von der "idealen amorphen Siliziumoxid-Struktur" kennzeichnen. Zur Interpretation wird erstmals ein Elektronenenergieniveauschema herangezogen, das unabhängig von ELS-Daten erstellt werden konnte. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden anhand einer stufenweise durchgeführten Oxidationsreihe geprüft und angewendet.

In Fig.13 sind die Valenzelektronenspektren sowie die Si(2p)- und O(1s)-Coreelektronenspektren von amorphem Si-Oxid im ursprünglichen Zustand (Herstellung durch thermische Oxidation von Si in in der UHV-Apparatur analog zum SiO₂ in Fig.7) und nach Argon-

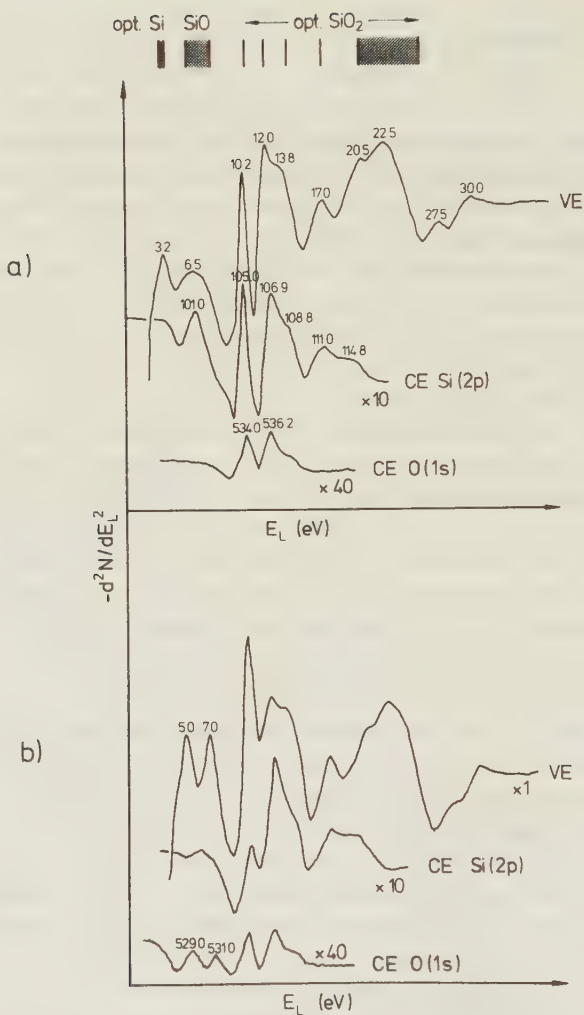


Fig.13: Core- und Valenzelektronenspektren von amorphem Si-Oxid a) direkt nach der Herstellung durch thermische Oxidation von Si in situ, b) nach Ar-Ionenbeschuß (Ionenenergie 500eV, Stromdichte $\approx 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Dauer 5min). Zu beachten sind die verschiedenen Energiebereiche der CE- bzw. VE-Spektren. Zum Vergleich mit dem VE-Spektrum sind die optischen Anregungsbänder von Si, SiO und SiO₂ /65/ eingezeichnet.

ionenbeschuß dargestellt. Core- und Valenzelektronenspektren sind dabei so untereinander gesetzt, daß gemeinsame Endzustände der verschiedenen Elektronenübergänge sichtbar werden. Diese Methode wurde zum ersten Mal von *Ludeke und Koma* /20/ vorgeschlagen. Zusätzlich sind in Fig.13 die optisch gemessenen Anregungsbänder für Si, SiO und SiO₂ eingezeichnet /65/, die energetisch dem VE-Spektrum zuzuordnen sind.

Die zu ELS äquivalenten, auf Photoanregung beruhenden Experimente sind UV- und Röntgenabsorption. Entsprechende Ergebnisse sind in der Literatur vorhanden und in Tabelle 3 zusammen mit den ELS-Daten dieser Arbeit und denen von *Ludeke, Koma* /20/ aufgestellt.

Tabelle 3: Anregungsenergien der Valenzelektronen und der Si(2p)-Coreelektronen in amorphen SiO₂: Vergleich zwischen optischen-, Röntgen- und ELS-Daten.

a) Maxima der optische gemessenen $\epsilon_2(\omega)$ Funktion /65/

b) charakteristische Punkte im L_{2,3}-Röntgenabsorptionsspektrum von Si in SiO₂ /66,67/

Anregungsenergien in eV		
Optische Anregungen ^a	Valenzanregungen aus ELS	
	vorliegende Arbeit	Ludeke, Koma/20/
10.3	10.2	10.3
11.8	12.0	12.0
14.0	13.8	13.8
17.0	17.0	17.0
-	20.5	20.5
22 - 23	22.5	22.7
-	27.5	27.8
-	30.0	30.0
Si(2p)Röntgenabsorption ^b	Si(2p)Coreelektronenanregungen aus ELS	
	vorliegende Arbeit	Ludeke, Koma/20/
104.8	105.0	105.0
106.1	106.9	106.7
108.5	108.8	108.5
-	111.0	111.3
115.0	114.8	115.1

Offensichtlich besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Übergangsenergien, die mit Elektronen- bzw. Photoanregung gemessen wurden. Die Folgerungen aus diesem Ergebnis werden in Teil III 5. diskutiert.

Im folgenden wird zunächst eine Interpretation der ELS-Spektren von amorphem Si-Oxid vorgenommen mit dem Ziel, die einzelnen charakteristischen Energieverluste durch den Übergang zwischen bestimmten Elektronenzuständen zu deuten, und sie damit auf das Vorhandensein bestimmter chemischer Bindungszustände zurückzuführen. Dazu dient das Elektronenenergieniveau-Schema von Fig.14.

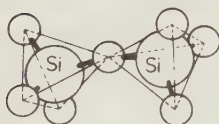
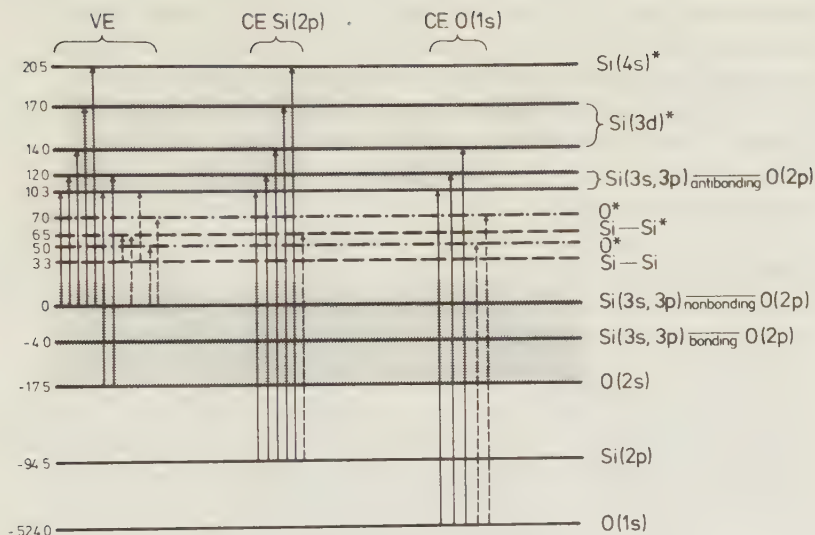
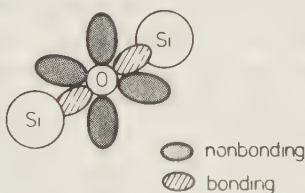
Als Basismoleküle des SiO_2 kann man von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern ausgehen, die über Si-O-Si Sauerstoffbrücken zu einem amorphen Netzwerk verknüpft sind. Die Si-O Bindung wird dabei im wesentlichen durch die Si(3s,3p) und die O(2p) Valenzelektronen gebildet /38,39,54,68-75/ (der Einfluß von Si(3d)-O(2p) π -Bindungen auf die Si-O Bindung ist noch nicht geklärt).

Der durchgezogene Teil des Energieniveauschemas in Fig.14 wurde aus optischen- und Röntgenexperimenten, aus XPS- und UPS (Röntgen- bzw. Photoelektronenspektroskopie)-Daten, sowie aus Ergebnissen theoretischer Rechnungen über die Si-O Bindung zusammengestellt:

Die Energieniveaus der besetzten Elektronenzustände wurden aus Röntgenemissions- /67,68,76,77/, XPS- und UPS-Daten /71,78,79/ und theoretischen Ergebnissen /70-74/ ermittelt. Letztere stammen teils aus Rechnungen über "lokalisierte Molekülzustände" der Si-O Bindung im $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder /71/ bzw. der Si-O-Si Kette /72,73/, sowie aus "Zustandsdichteberechnungen" für ein aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern aufgebautes amorphes Netzwerk /74/.

Als Nullpunkt im Energieniveauschema von Fig.14 wurde der oberste "nonbonding" Zustand der Si-O Bindung gewählt, etwa 4eV darunter liegt der höchste "bonding" Zustand, bei 17.5eV ein Elektronenzustand mit nahezu vollständigem O(2s)Charakter. Zusätzlich sind die tieferliegenden Coreelektronenzustände von Si(2p) und O(1s) bei 94.5 bzw. 524.0eV gezeigt.

Die Energieniveaus der unbesetzten Elektronenzustände, d.h. der Anregungszustände des amorphen SiO_2 , konnten aus Daten der optischen- und Röntgenabsorptionsexperimente (siehe Tabelle 3) einer-

[SiO₄]-Tetraeder

Valenzorbitale der Si-O-Si Kette

Fig. 14: Elektronenenergieniveauschema und Bindungsmodelle für amorphes Si-Oxid: die durchgezogenen Energieniveaus wurden zusammengestellt aus optischen, Röntgenemissions- und absorptions-experimenten /65-68, 76, 77/, aus XPS- und UPS-Messungen /71, 78, 79/ sowie aus theoretischen MO-Rechnungen /71-73/. Die schattierten Teile zeigen die Bereiche von Valenz- und Leitungsbandern im Festkörper (Energiebandlücke 8-8.5eV /38, 66, 80/). Die gestrichelt bzw. strichpunktiert gezeichneten Energieniveaus wurden aus den ELS-Spektren der vorliegenden Arbeit abgeleitet. Die Pfeile kennzeichnen Übergänge, die den gemessenen Core- und Valenzelektronenanregungen zugeordnet werden.

seits, und aus Ergebnissen theoretischer Arbeiten /71,72,74/ andererseits ermittelt werden. Bei 10.3eV bzw. 12.0eV liegen die beiden $\text{Si}(3s,3p)-\text{O}(2p)$ "antibonding" Zustände (die Tetraedersymmetrie der SiO_4 -Moleküle bewirkt eine jeweils zweifache Aufspaltung der bonding-, nonbonding- und antibonding-Niveaus). Drei weitere Anregungszustände könnten auf modifizierte $\text{Si}(3d)$ bzw. $\text{Si}(4s)$ Atomzustände zurückzuführen sein (Aufspaltung des $\text{Si}(3d)$ -Niveaus im Tetraederfeld) /20,75/, es liegen jedoch noch keine entsprechenden quantitativen Rechnungen vor).

Die schattierten Teile des Energieniveauschemas deuten die Valenz- bzw. Leitungsbandbereiche im Festkörper an (Bandlücke 8-8.5eV /38,65,80/).

Interpretation der ELS-Spektren: ein Vergleich von Fig.13 und 14 zeigt, wie die charakteristischen Energieverluste des Valenzelektronenspektrums und der Coreelektronenspektren durch Übergänge in diesem Elektronenenergieniveauschema gedeutet werden können. Die Valenzelektronenanregungen bei 10.2, 12.0, 13.8, 17.0 und 20.5eV stimmen überein mit Übergängen aus dem nonbonding-Niveau in die fünf Anregungszustände der Si-O Bindung. Der Energieverlust bei 22.5eV ist auf die Erzeugung eines Volumenplasmons zurückzuführen, in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $22 \pm 1\text{eV}$ aus dem Si_{KLL} -Augerspektrum, bzw. dem theoretischen Wert von 23.2eV, berechnet mit der Annahme von 12 Valenzelektronen pro $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Die Energieverluste bei 27.5 und 30.0eV können durch Anregung des $\text{O}(2s)$ -Elektrons in die beiden Si-O antibonding-Zustände interpretiert werden.

Die $\text{Si}(2p)$ -Coreelektronenanregungen bei 105.0, 106.9, 108.8, 111.0 und 114.8eV sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Energiedifferenzen zwischen dem $\text{Si}(2p)$ -Niveau und den 5 Anregungszuständen.

Das $\text{O}(1s)$ -Spektrum schließlich zeigt, zwei starke Energieverluste bei 534.0 und 536.2eV, zurückzuführen auf Übergänge aus dem $\text{O}(1s)$ -Niveau in die beiden Si-O antibonding-Zustände, sowie etwas schwächer ausgeprägt den nächsthöheren Anregungszustand $\text{Si}(3d)^*$.

Die obigen Interpretationen enthalten zusätzlich folgende Ergebnisse:

- (i) die Positionierung der Si(2p)- und O(1s)-CE-Spektren relativ zum VE-Spektrum in Fig.13 ist nachträglich gerechtfertigt. Es existieren mindestens 5 verschiedene elektronische Anregungszustände (eine in diesen Experimenten auflösbare Energieaufspaltung des Si(2p) Niveaus kann ausgeschlossen werden /66,72,76,79/).
- (ii) Die CE-Spektren unterstreichen den Si-Charakter der drei oberen Anregungszustände
- (iii) wie leicht nachzuvollziehen ist, lassen sich die gemessenen VE-Anregungen nicht in sinnvoller Weise deuten durch Übergänge aus dem Si-O bonding Zustand bei 4eV, bzw. aus den beiden tieferliegenden nonbonding (bei -2eV) und bonding (bei -7eV) Zuständen, die in Fig.14 der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet sind. Die vorliegenden Ergebnisse deuten also darauf hin, daß die Valenzelektronenanregungen in amorphen Si-Oxid "nicht bindungsbrechend" sind.

Die ELS-Spektren von Fig.13a zeigen drei weitere charakteristische Energieverluste, bei 3.2 und 6.5eV im VE-Spektrum sowie bei 101.0eV im Si(2p) CE-Spektrum; diese können nur in Verbindung mit Elektronenzuständen gedeutet werden, die energetisch innerhalb der Bandlücke des SiO_2 liegen und damit Abweichungen von der idealen Struktur anzeigen.

Die Valenzelektronenanregung bei 3eV taucht auch im ELS-Spektrum von elementarem Si auf (siehe Fig.10), 3.2eV bzw. 6.5eV Anregungen werden in den optischen Absorptionsexperimenten von Si bzw. SiO gemessen /65/, das aus Mischtetraedern mit Si-Si und Si-O Bindungen aufgebaut ist /65,81/. Zudem ergibt die quantitative Auswertung der Augerspektren des vorliegenden Si-Oxids die Zusammensetzung $\text{Si}_{35}\text{O}_{65}$ und deutet damit auf einen geringen Si-Überschuß hin.

Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit der charakteristische Energieverlust von 3.2eV auf Übergänge zwischen Grund- und Anregungszustand vorhandener Si-Si Bindungen zurückgeführt. Ihre absolute Lage im Energieniveauschema von Fig.14 (als Si-Si und Si-Si* gestrichelt eingezeichnet) erhält man unter der Annahme, daß die 101.0eV Si(2p) Coreelektronenanregung in den gleichen Endzustand Si-Si* erfolgt.

Jetzt wird auch eine Interpretation des breiten Energieverlustes bei 6.5eV möglich, und zwar durch Übergänge aus dem Si-O Grundzustand in den Si-Si* Anregungszustand bzw. aus dem Si-Si Grundzustand in den untersten angeregten Zustand der Si-O Bindung. Dies könnte man als "Kreuzübergänge zwischen Molekülzuständen" bezeichnen. Solche Übergänge sind möglich, da die beteiligten Molekülorbitale der Si-Si und Si-O Bindungen am zentralen Si-Atom des Mischtetraeders einen Überlapp besitzen. Dies folgt aus dem starken "Si-Anteil" der Wellenfunktionen von Grund und Anregungszustand der Si-O Bindung /71-74/.

Die obigen Interpretationen der 3.2eV und 6.5eV Anregungen durch das Vorhandensein von Si-Si Bindungen und damit eine Abweichung von der Stöchiometrie SiO_2 werden durch die Ergebnisse von *Ibach und Rowe* /14/ unterstützt, die zum 1. Mal diese Energieverluste auf einen niedrigeren Oxidationszustand der Si-Atome zurückführten, sowie durch die Rechnungen von *Indurain* /74/, der mit der Annahme von Si-Clustern in einer perfekten SiO_2 -Umgebung ein zusätzliches scharfes Zustandsdichtemaximum etwa 3.5eV oberhalb des obersten "nonbonding-Zustandes" erhielt.

Fig. 13b zeigt die ELS-Spektren des thermischen Si-Oxids aus Fig. 13a nach Argonionenbeschuss (Ionenenergie 500eV, Ionenstromdichte $\approx 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Dauer 5min). Die Valenzelektronenanregungen oberhalb 10eV bleiben in ihrer energetischen Lage unverändert, auffallend ist die relative Intensitätserhöhung des 10.2eV Energieverlustes. Wesentlich ist jedoch das Auftauchen zweier neuer Valenzanregungen bei 5.0eV und 7.0eV und zweier korrespondierender Energieverluste bei 529.0eV und 531.0eV im O(1s)-Spektrum. Diese Strukturen verstärken sich einerseits in ihrer Intensität nach weiterem Ionenbeschuss (gleichzeitig ist eine Einebnung in der Struktur der höheren VE-Anregungen zu beobachten, sowie ein Anwachsen des 92eV-peaks im Si_{LVV} -Augerspektrum, der freies Si anzeigt), andererseits lassen sie sich durch thermisches Ausheilen wieder zum Verschwinden bringen.

Sie werden deshalb auf das Vorhandensein aufgebrochener Si-O Bindungen zurückgeführt, und die beiden O(1s)-Coreelektronenanregungen zeigen: es entstehen zwei verschiedene neue Endzustände, deren Position im Energieniveauschema aus den Werten 529.0 bzw. 531.0eV abgeleitet werden kann, und sie scheinen

mehr am Sauerstoffatom lokalisiert zu sein (da keine entsprechenden Si(2p)-Übergänge auftauchen). Sie sind in Fig.14 als O* gestrichelt eingezeichnet.

Diese Interpretation wird wiederum unterstützt durch Ergebnisse aus optischen Experimenten /82,83/: amorphes Si-Oxid zeigt Strahlungsschäden durch Ionenbeschuß, γ -Strahlung und hochenergetische Elektronenstrahlen, die sich im Entstehen von UV-Absorptionsbändern nahe 5eV bzw. 7eV auswirken und durch Auftreten von Si-O Bindungen mit anschließender räumlicher Relaxation der Si- und O-Atome gedeutet werden.

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse: die mit ELS gemessenen Core- und Valenzelektronenspektren von amorphen Si-Oxid zeigen eine gute Übereinstimmung mit optischen und Röntgenexperimenten einerseits und theoretischen Rechnungen andererseits. Die ELS-Spektren können interpretiert werden unter Zugrundelegung lokalisierter Molekülzustände, und sie zeigen die Existenz von Si-O Bindungen in $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, sowie das mögliche Vorhandensein von Mischtetraedern mit Si-Si Bindungen (und damit Abweichungen von der Stöchiometrie) und von aufgebrochenen Si-O Bindungen.

Diese Erkenntnisse sollen nun anhand einer *Oxidationsreihe* geprüft werden, die durch stufenweise thermische Oxidation von Si in der UHV-Apparatur hergestellt wurde. Die Ergebnisse zeigt Fig.15. Dort sind für die reine kristalline Si(111)-Oberfläche und für drei aufeinanderfolgende Oxidationsstufen die Augerspektren sowie die mit ELS gemessenen Core- und Valenzelektronenspektren dargestellt, dazu einfache Modelle der chemischen Bindungsverhältnisse, die aus den Spektren abgeleitet werden können. Die VE- und CE-Spektren sind wieder so übereinander gezeichnet, daß gemeinsame elektronische Endzustände sichtbar werden.

Das Augerspektrum der *reinen Si(111)-Oberfläche* zeigt das typische $\text{Si}_{\text{L}_{\text{VV}}}$ -Signal mit dem Hauptpeak bei 92eV; das Valenzelektronenspektrum enthält die Oberflächenanregungen S_1 - S_3 , die Volumenanregungen B_1 , B_2 und die Plasmonverluste $\hbar\omega_{\text{S}}$ bzw. $\hbar\omega_{\text{B}}$;

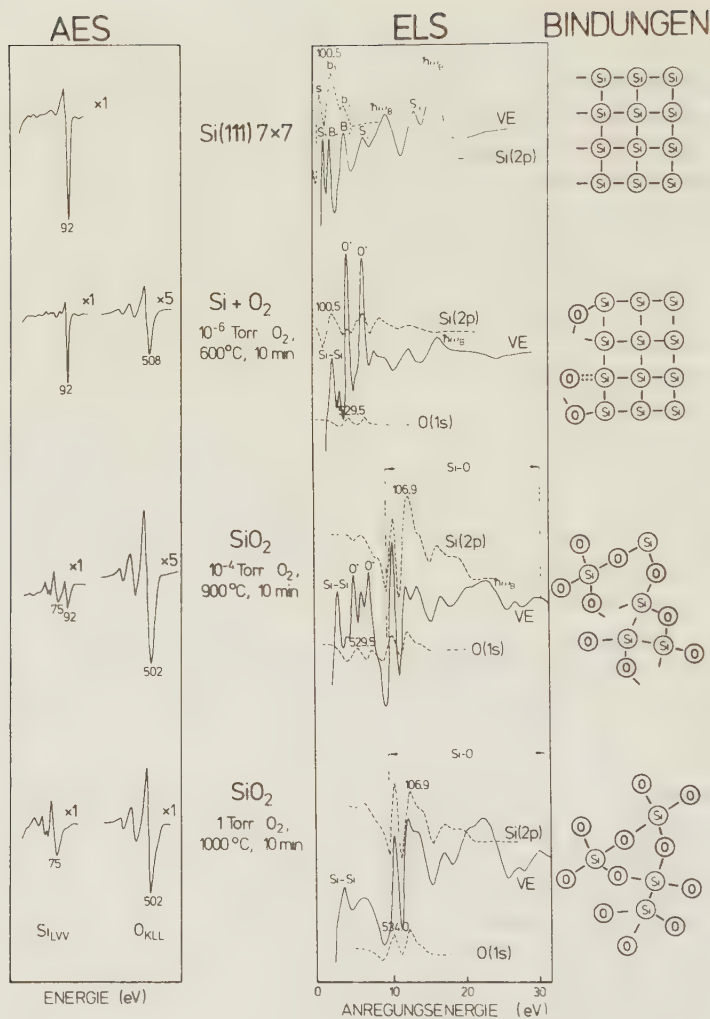


Fig. 15: Oxidationsreihe von Silizium, hergestellt durch thermische Oxidation einer Si(111)Oberfläche in der UHV-Apparatur: AES-Spektren, Valenzelektronenspektren, Si(2p)- und O(1s)-Coreelektronenspektren sowie einfache Bindungsmodelle. (Die unterschiedlichen Energiebereiche der VE- bzw. CE-Spektren sind zu beachten!). Meßparameter siehe Tab. 1, 2

das Si(2p)-Spektrum zeigt die Anregungen s in den "dangling bond" Oberflächenzustand und b_1, b_2 in die Volumenzustände (Bemerkung: b_1, b_2 korrespondieren zu B_1 und B_2 , s jedoch nicht zu $S_1!$). Das Modell zeigt das kristalline Si-Volumen mit den unangesättigten Bindungen an der Oberfläche, die hier in vereinfachter Weise für die Oberflächenzustände stehen sollen.

Nach Einwirkung von 10^{-6} Torr Sauerstoff Partialdruck für 10 Minuten bei 600°C erscheint im Augerspektrum ein relativ schwaches Sauerstoffsignal, wobei bereits das Auftreten chemischer Bindung zwischen Si- und O-Atomen durch die Energie des O_{KLL} Übergangs (508eV statt 512eV für freien Sauerstoff) und die Veränderungen in der Si_{LVV} -Signalform angezeigt wird. Die ELS-Spektren haben sich völlig verändert: neben der abgeschwächten Si-Volumenplasmonanregung $\hbar\omega_B$ bei 17eV ist eine ganze Reihe neuer charakteristischer Energieverluste im Valenzelektronenspektrum entstanden. Jedoch existiert im Bereich $>10\text{eV}$ noch nicht die Struktur, die charakteristisch für Si-O Bindungen im $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist, wie ein Vergleich mit Fig.13 zeigt. Im unteren Energiebereich liegen charakteristische Valenzelektronenanregungen bei 3.0, 3.9, 5.0, 7.0, 8.3 und 10.0eV in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren /14,19,21,22/. Die in der vorliegenden Arbeit zusätzlich gemessenen Si(2p)- und O(1s)-Coreelektronenspektren ermöglichen die folgende Deutung: die Energieverluste bei 3eV im VE-Spektrum bzw. 100.5eV im Si(2p)-Spektrum zeigen, daß noch Si-Si Bindungen vorhanden sind. Die auffallend intensiven VE-Anregungen bei 5 und 7eV sowie die O(1s)-Anregungen bei 529 und 531eV besitzen dieselben energetischen Lagen wie im Fall von Ar-beschossenem Si-Oxid (siehe Fig.13). Sie deuten auf das Vorhandensein der am Sauerstoff lokalisierten Elektronenzustände O^* hin (siehe Fig.14), die zu aufgebrochenen Si-O Bindungen gehören und hier wohl auf O-Atome zurückzuführen sind, die noch nicht vollständig an Si-Atome gebunden sind. Als Ausgangszustand für die 5.0 und 7.0eV Valenzelektronenübergänge kommen hier sowohl das O(2p)-Atomniveau als auch der Si(3s,3p)-O(2p) nonbonding Zustand der schon gebildeten Si-O Bindung, die energetisch sehr dicht zusammenliegen, in Frage. Im Gegensatz zu Ar-beschossenem Si-Oxid sind hier auch Si(2p)-Anregungen und die O^* -Niveaus zu beobachten, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen Si- und O-Atomzuständen der aufgebrochenen Si-O Bindung in der Adsorptions-

schicht im Vergleich zum Volumenoxid schließen läßt. Die Energieverluste bei 3.9 und 8.7eV (zum Teil auch diejenigen bei 3.0, 5.0 und 7.0eV) könnten nach *Ludeke und Koma* /19/ auf die Existenz von Si=O Doppelbindungen zurückzuführen sein, wie ein Vergleich mit optisch gemessenen /84,85/ und theoretisch berechneten /86/ Anregungsbändern von SiO-Molekülen zeigt. Der 10.0eV Energieverlust im VE-Spektrum wird nach *Ibach* /14/ der Oberflächenplasmonanregung zugerechnet, die wegen der Bedeckung der Si-Oberfläche mit der dielektrischen Schicht der Sauerstoffatome nach niedrigen Energien verschoben ist. Das Modell zeigt auf dem kristallinen Si-Volumen eine adsorbierte Sauerstoffschicht mit Si=O Doppelbindungen, Si-O Bindungen und aufgebrochenen Si-O Bindungen.

Nach Einwirkung von 10^{-4} Torr Sauerstoff bei 900°C besitzt das O_{KLL} -Augersignal bereits eine vollständige chemische Energieverschiebung wie im Si-Oxid, das Si_{LVV} Signal zeigt ebenfalls die Oxidbildung an, bei weiterhin vorhanden überschüssigen Si. Im Valenzelektronenspektrum sind jetzt die für Si-O Bindungen wie im $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder charakteristischen Energieverluste im Energiebereich oberhalb 10eV zu sehen; im unteren Energiebereich haben die zu atomaren Sauerstoffzuständen O^* gehörenden Anregungen in ihrer Intensität abgenommen, die Si=O Doppelbindungen sind fast völlig verschwunden. Die CE-Spektren von Si(2p) und O(1s) sind vergleichbar mit denen von Ar-beschossenem SiO_2 . Die ELS-Spektren zeigen also klar die Ausbildung einer Oxidschicht mit $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die aber noch relativ viele Si-Si Bindungen sowie aufgebrochene Si-O Bindungen besitzt.

Im letzten Oxidationszustand, nach Einwirkung von 1 Torr O_2 bei 1000°C zeigt AES die typischen SiO_2 -Spektren, die ELS-Spektren die voll entwickelte Struktur der Si-O Bindungen in $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern. Die zu Si-Si Bindungen gehörigen Energieverluste (3eV und 100.5eV) haben weiter abgenommen, die zu aufgebrochenen Si-O Bindungen gehörenden sind verschwunden. Die CE-Spektren zeigen ebenfalls die Existenz der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und das Verschwinden der aufgebrochenen Si-O Bindungen. Das Bindungsmodell zeigt ein nahezu perfektes Si-Oxid-Netzwerk mit nur wenigen Si-Si Bindungen.

Diese Oxidationsreihe bestätigt die Interpretation der ELS-Spektren von Si-Oxid und zeigt gleichzeitig eine Möglichkeit der Anwendung, nämlich die Charakterisierung von Si-Oxiden im unvollkommenen Zustand.

Zum Schluß dieses Abschnitts zeigt Fig.16 noch den Vergleich der VE-Spektren von amorphen Si-Oxid gemessen mit den Primärenergien 100eV bzw. 300eV. Die energetische Lage der Valenzelektronenanregungen ist offensichtlich nicht von der Primärenergie abhängig. Das Auftauchen der Strukturen bei 5.0 und 7.0eV im VE 300eV Spektrum ist auf das Einsetzen von Elektronenstrahldesorptionseffekten zurückzuführen (siehe Teil III 3.1.).

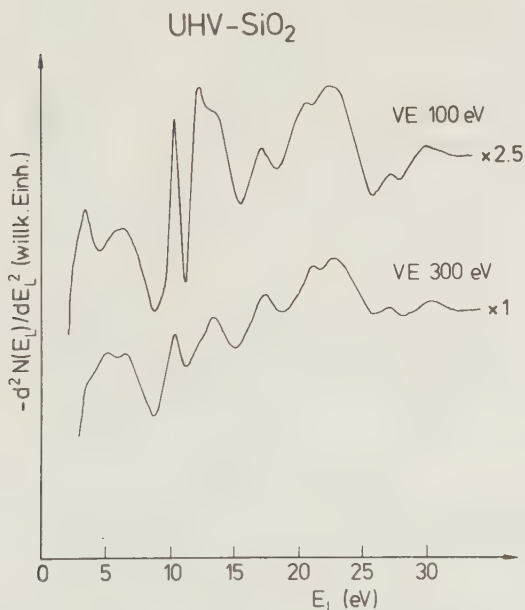


Fig. 16: Valenzelektronenspektren von amorphem Si-Oxid für $E_{pr} = 100\text{eV}$ bzw. 300eV . Meßparameter für VE 100eV: $I_{pr} = 1\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{V}$, $S = 20\mu\text{V}$, Meßrate 5min/50eV; für VE 300eV: $I_{pr} = 4\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{V}$, $S = 200\mu\text{V}$, Meßrate 5min/50eV.

III 1.4. SILIZIUMNITRID

Amorphe Si-Nitridschichten, die durch CVD-Prozesse z.B. aus der Reaktion von NH_3 und SiH_4 hergestellt werden können, haben in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung hinsichtlich ihrer Anwendung in der Halbleiter-Mikroelektronik erlangt. Dies ist einerseits auf ihre besonderen elektrischen Eigenschaften, andererseits auf ihre Passivierungseigenschaften, bestehend in einer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität zurückzuführen. In Kombination mit Si-Oxidschichten der Dicke $>500\text{\AA}$ wird Si-Nitrid wegen seiner hoher Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 8$, $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$) als Gatedielektrikum im MNOS-Dickoxid Transistor eingesetzt /1,38,40,87/. Seine Hauptanwendung liegt gegenwärtig im MNOS-Dünnoxid Speichertransistor (Oxiddicke $< 50\text{\AA}$). Dessen elektrische Hystereeeigenschaften werden bewirkt durch die Fähigkeit des Si-Nitrids, an der Grenzfläche zum Si-Oxid Grenzflächenzustände (tiefliegende Haftstellen für Elektronen und Löcher) und Grenzflächenladungen großer Dichte zu bilden /1,2,4,5,40,88-90/. In beiden MNOS-Systemen ist zusätzlich die hohe Widerstandskraft des Si-Nitrids gegen Diffusion von Alkaliionen (insbesondere Na-Ionen) ein entscheidender Vorteil.

Amorphes Si-Nitrid ist aufgebaut aus $[\text{SiN}_4]$ -Tetraedern, wobei jeweils drei Tetraeder über ein N-Atom miteinander verbunden sind. Der Si-N Bindungsabstand beträgt $\approx 1.7\text{\AA}$ (siehe z.B. /91-93/). Über die Elektronenzustände der Si-N Bindung liegen zur Zeit nur qualitative theoretische Ergebnisse vor.

Die Zusammensetzung des Si-Nitrids kann durch Variation der Herstellungsparameter verändert werden. So führt z.B. eine relative Erhöhung bzw. Verringerung des Silananteils im NH_3/SiH_4 Reaktionsgemisch zu einem Überschuß bzw. Mangel von Si-Atomen /6,35,37,92/, außerdem werden beim CVD-Prozess Wasserstoff- und Sauerstoffatome eingebaut /6,34,35,94/. Nach der Herstellung kommt es durch Oxidation an der Atmosphäre zur Bildung einer Oberflächenoxinitridschicht /32,34,95/.

In der vorliegenden Arbeit sollen erstmals mit einer Kombination von AES und ELS weitere Informationen über die chemischen

Bindungsverhältnisse und Elektronenzustände geliefert werden, als Voraussetzung für eine Deutung der elektrischen Eigenschaften des Si-Nitrids durch seine mikroskopischen Eigenschaften.

Fig.17 zeigt die ELS-Spektren für ein CVD Si-Nitrid, das in einem Niederdruckabscheidesystem aus einem NH_3/SiH_4 Gemisch hergestellt wurde (Herstellerfirma: Siemens, München) und eine Schichtdicke $d = 450\text{\AA}$ sowie einen optischen Brechungsindex $n = 1.98$ besaß.

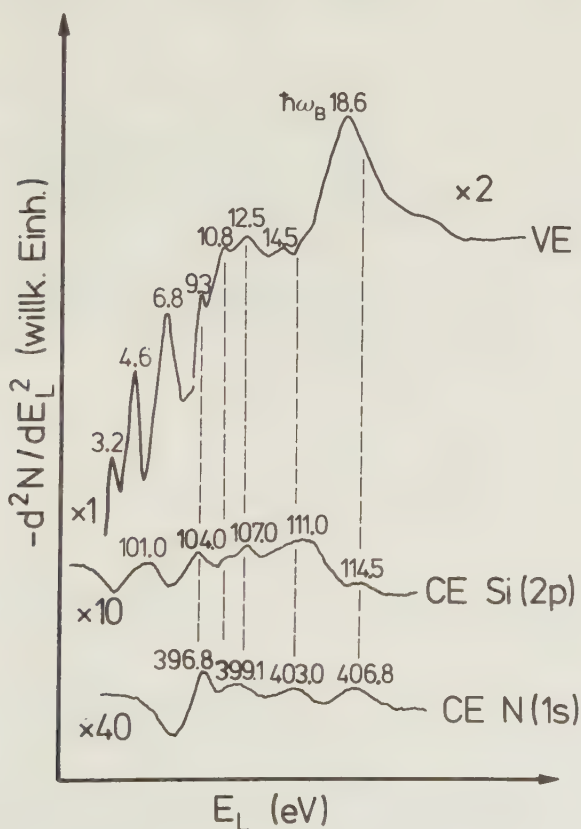


Fig.17: Valenzelektronenspektrum und Si(2p)- bzw. N(1s)- Core-elektronenspektren von amorphem Si-Nitrid (CVD-Nitrid aus Fig.7,8). Zu beachten sind die verschiedenen Energiebereiche der VE- und CE-Spektren! Meßparameter siehe Tab.2

Das zugehörige Augerspektrum (Fig.7) ergab die Elementzusammensetzung $\text{Si}_{39}\text{N}_{58}\text{O}_{03}$; die geringe Sauerstoffverunreinigung entspricht etwa dem Wert, der aus dem optischen Brechungsindex zu erwarten ist /96/. Die AES und ELS-Spektren wurden nach Abtragung der Oberflächenoxinitridschicht mittels Argonionenbeschuß (Ionenenergie 500eV, Ionenstromdichte $\approx 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) gemessen. Zusätzlich wurde die Probe wiederholt unter UHV-Bedingungen bei $T \approx 1000^\circ\text{C}$ getempert, um den möglichen Wasserstoffgehalt zu verringern /5,6,94/. Die Core- und Valenzelektronenspektren in Fig.17 sind wieder so untereinandergesetzt, daß gemeinsame Endzustände deutlich werden. Dies ergibt sich auch aus der folgenden Interpretation, die wie im Fall des SiO_2 auf der Basis eines Elektronenenergieniveauschemas erfolgt, das unabhängig von den ELS-Daten gewonnen werden konnte.

Auch für amorphes Si-Nitrid existieren in der Literatur bereits UV- und Röntgenabsorptionmessungen /66,92,97,98/, deren Ergebnisse in Tabelle 4 mit den Core- und Valenzelektronenanregungen aus ELS verglichen sind.

Optische- und Röntgenabsorptionsspektren zeigen weniger Struktur als die ELS-Spektren, die Übereinstimmung zwischen den vorhandenen Anregungsenergien ist jedoch gut. (Zu den Folgerungen aus diesem Vergleich siehe auch Teil III 1.5.)

Die in ELS gemessenen charakteristischen Anregungsenergien sollen nun durch Übergänge zwischen besetzten und leeren Elektronenzuständen gedeutet werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse werden anschließend anhand einer Nitridierungsreihe geprüft. Zur Interpretation der ELS-Spektren dient das in Figur 18 gezeigte Elektronenenergieniveauschema, dessen durchgezogener Teil in analoger Weise wie beim SiO_2 aus optischen und Röntgenexperimenten, aus XPS- und UPS-Daten anderer Autoren ermittelt wurde.

Die Si-N Bindung wird im wesentlichen durch die $\text{Si}(3s,3p)\text{-N}(2p)$ Valenzelektronen gebildet, ein $\text{Si}(3d)\text{-N}(2p)\pi$ -Bindungsteil ist jedoch möglich /91/.

Die Energieniveaus der besetzten Elektronenzustände konnten aus Röntgenemissionsdaten /66/ sowie XPS-Spektren /37,78,95,99/ ermittelt werden. Sie zeigen im oberen Energiebereich drei ausgeprägte Maxima der Elektronenzustandsdichte; das energetisch

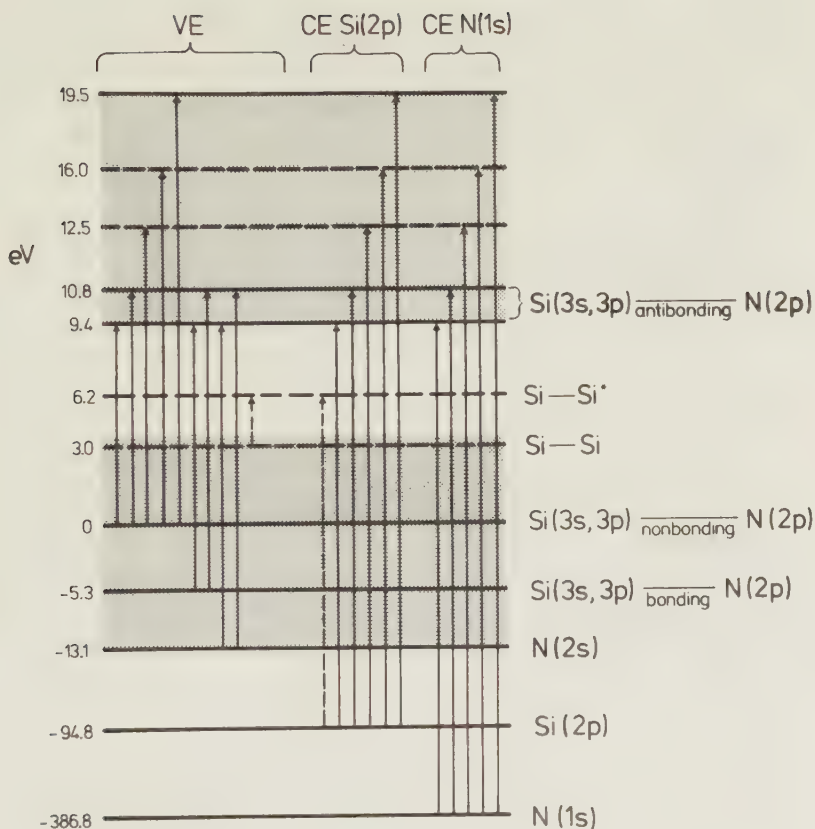


Fig. 18: Elektronenenergieniveauschema für amorphes Si-Nitrid: die durchgezogenen Energieniveaus wurden aus optischen-, Röntgen-emissions- und Absorptionsexperimenten /66,97/ sowie XPS-Daten /78,99/ zusammengestellt. Die schattierten Teile markieren die Valenz- und Leitungsbandbereiche (Energiebandlücke $\approx 5\text{ eV}$ /66, 92,98/). Die gestrichelt gezeichneten Energieniveaus sind aus den ELS-Spektren abgeleitet. Die Pfeile kennzeichnen Übergänge, die den in ELS gemessenen Core- und Valenzelektronenanregungen zugeordnet werden.

Tabelle 4: Anregungsenergien der Valenzelektronen und der Si(2p)-Coreelektronen in amorphem Si_3N_4 : Vergleich zwischen optischen-, Röntgen- und ELS-Daten.

- a) Maxima in der optisch gemessenen $\epsilon_2(\omega)$ Funktion /97/
 b) charakteristische Punkte im $L_{2,3}$ -Röntgenabsorptionsspektrum von Si in Si_3N_4 /66/

Anregungsenergien in eV	
optische Anregungen ^a	Valenzelektronenanregungen aus ELS
9 - 9.5	9.3
	10.8
	12.5
	14.5
	16.0
	18.6
	24 - 25
Si(2p)-Röntgenabsorption ^b	Si(2p)Coreelektronenanregung aus ELS
104.2	104.0
105.6	105.5
-	107.0
-	111.0
114.3	114.5

höchstliegende, hier als Nullpunkt gewählt, entspricht einem "nonbonding" Zustand der Si-N Bindung; bei -5.3eV liegt ein Si-N "bonding" Zustand und bei 13.1eV das N(2s)Niveau. Außerdem sind in Fig.17 noch die Si(2p)- und N(1s) Coreelektronenniveaus bei -94.8 bzw. -386.8eV gezeigt.

Die Energieniveaus der elektronischen Anregungszustände des amorphen Si-Nitrids konnten aus UV- und Röntgenabsorptionsdaten /66,97/ abgeleitet werden. Die beiden untersten Anregungszustände bei 9.4eV bzw. 10.8eV werden als "antibonding" Zustände der Si-N Bindung angenommen (diese Annahme beruht auf der Tetraedersymmetrie der $[\text{SiN}_4]$ -Basismoleküle /91,93/).

Die Röntgenabsorptionsspektren /66/ zeigen ein zusätzliches Anregungsniveau bei 19.5eV.

Übergänge zwischen diesen Grund- und Anregungszuständen sollten als charakteristische Energieverluste in den ELS-Spektren erscheinen. Ein Vergleich von Fig.17 und 18 zeigt, daß die Valenzelektronenanregungen 9.3 und 10.8eV bzw. 14.5 und 16eV durch Übergänge aus dem nonbonding bzw. bonding Zustand in die beiden antibonding Zustände der Si-N Bindung erklärt werden können. Der stark ausgeprägte Energieverlust bei 18.6eV wird auf die Anregungen eines Volumenplasmons ($\hbar\omega_B$) zurückgeführt: das Si_{KLL} -Augerspektrum zeigt einen Wert von $19 \pm 1\text{eV}$, der theoretische Wert ausgehend von 8 Valenzelektronen pro Tetraeder und $1.7\text{\AA}$ Si-N Bindungszustand ist 17.5eV. Das Si(2p)-Coreelektronenspektrum zeigt die Übergänge aus dem Si(2p) Niveau in die beiden antibonding Zustände (104.0 und 105.8eV) und in den obersten Anregungszustand (114.5eV), das N(1s)-Spektrum die Übergänge aus dem N(1s) Niveau in dieselben Endzustände. Die Coreelektronenanregungsenergien bei 107 und 111eV im CE Si(2p) bzw. bei 399 und 403eV im CE N(1s) zeigen jedoch die Existenz zweier weiterer Anregungszustände an, die bei 12.5eV und 16.0eV gestrichelt im Energieniveauschema von Fig.18 eingezeichnet sind. Als Endzustände bei Übergängen aus den Si-N nonbonding Zustand ermöglichen sie die Valenzelektronenanregungen bei 12.5 bzw. 16.0eV. Die breiten Strukturen bei 22eV und 24-25eV im VE-Spektrum können, wie leicht nachzuvollziehen ist, durch Übergänge aus dem N(2s) Niveau in die Si-N antibonding Zustände erklärt werden.

Wie im Fall des Si-Oxids tauchen auch hier eine VE-Anregung bei 3.2eV und eine CE Si(2p)-Anregung bei 101eV auf, die wiederum der Existenz von Si-Si Bindungen zugeordnet werden (die entsprechenden Energieniveaus sind gestrichelt im Energieniveauschema von Fig.18 eingezeichnet).

Die Valenzelektronenanregungen bei 4.6eV und 6.8eV zeigen eine starke Abhängigkeit vom Argonionenbeschuß, dem das Si-Nitrid vor der Messung ausgesetzt war. Ein intensiverer Argonionenbeschuß, d.h. Erhöhung der Ionenenergie- und stromdichte, führt zu einem deutlichen Anwachsen dieser Energieverlustpeaks, gleichzeitig nimmt die Intensität der höheren VE-Anregungen mit Aus-

nahme von $\hbar\omega_B$ ab und im Si_{LVV} -Augerspektrum nimmt das 92eV Signal, das freies Si anzeigt, zu (dies wird in Teil III 3. im Zusammenhang mit der Tiefenprofilanalyse diskutiert und ist deshalb in Fig.42 gezeigt). Diese Effekte können durch thermisches Ausheilen des Si-Nitrids bei 800°C - 1000°C rückläufig gemacht werden: die 6.8eV VE-Anregung geht etwa auf die Hälfte ihrer ursprünglichen Intensität (Fig.17) zurück, der Energieverlust bei 4.6eV verschwindet ganz. Beide müssen deshalb mit der Schädigung des Si-Nitrids, hervorgerufen durch das Aufbrechen von Si-N Bindungen, in Zusammenhang gebracht werden. Da die CE-Spektren keine korrespondierenden Si(2p)- oder N(1s)-Anregungen zeigen, ist eine weitergehende Deutung dieser Energieverluste zunächst nicht möglich. Die anschließend gezeigte Nitridierungsreihe, die zur Überprüfung der obigen Interpretationen dienen soll, wird jedoch weitere Informationen liefern.

Zuvor soll in Fig.19 der Vergleich zwischen den VE-Spektren des Si-Nitrids, aufgenommen mit 100eV bzw. 300eV Primärelektronenenergie, demonstriert werden: anders als im Fall des Si-Oxids erscheint das VE 300eV im Verhältnis zum VE 100eV Spektrum wesentlich weniger strukturiert.

Si-Nitridierungsreihe: Das Ziel dieses Abschnitts ist es, die oben vorgenommenen Interpretationen anhand einer stufenweisen Bildung des Si-Nitrids zu überprüfen und gegebenenfalls zu erweitern. Unvollkommene Si-Nitride, wie sie aus dem CVD-Prozess hergestellt werden können, weisen aber lediglich eine Abweichung in der Elementzusammensetzung relativ zu Si_3N_4 auf, die vorhandenen Si-N Bindungen jedoch sind fertig ausgebildet /35,37,92,97,98/. Deshalb wurde der Gedanke der Si-Nitridherstellung mittels N^+ Ionenimplantation (siehe z.B. /100/) aufgegriffen und erstmals auf den Bereich niedriger Ionenenergien $<10\text{keV}$ übertragen. Während des thermischen Ausheilens nach der erfolgten Ionenimplantation würde man die Ausbildung der Si-N Bindungen verfolgen können. Der Erfolg dieser Methode mußte zunächst zweifelhaft erscheinen, da bei niedrigen Ionenenergien der Abtragungseffekt den Implantationseffekt überwiegt und damit das Erreichen der notwendigen Stickstoffkonzentration verhindern könnte.

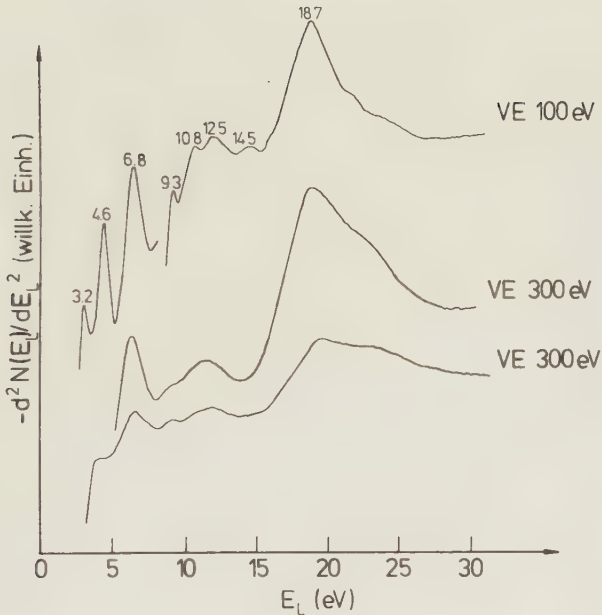


Fig. 19: Valenzelektronenspektren von amorphem Si-Nitrid für $E_{pr} = 100\text{eV}$ bzw. 300eV . Meßparameter für VE 100eV: $I_{pr} = 1\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{V}$, $S = 20\mu\text{V}$ bzw. $10\mu\text{V}$, Meßrate $5\text{min}/50\text{eV}$; für VE 300eV: $I_{pr} = 4\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{V}$, $S = 200\mu\text{V}$ bzw. $100\mu\text{V}$, Meßrate $5\text{min}/50\text{eV}$.

Figur 20 zeigt das Ergebnis dieses Experiments in Form der Augerspektren von Si im ursprünglichen Zustand (kristalline Si(111)Oberfläche), nach Stickstoffionenbeschuß (Ionenenergie 5keV , Ionenstromdichte $\approx 50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Dauer 10min), sowie nach einem thermischen Ausheilprozess durchgeführt für 1min bei $T = 1100^\circ\text{C}$ im UHV.

Unmittelbar nach der N^+ Ionenimplantation liegt wie erwartet ein Überschuß an Si-Atomen vor. Die quantitative Auswertung des Augerspektrums ergibt die Zusammensetzung $\text{Si}_{72}\text{N}_{28}$. Nach dem Ausheilprozess zeigt AES jedoch die Bildung von Si-Nitrid:

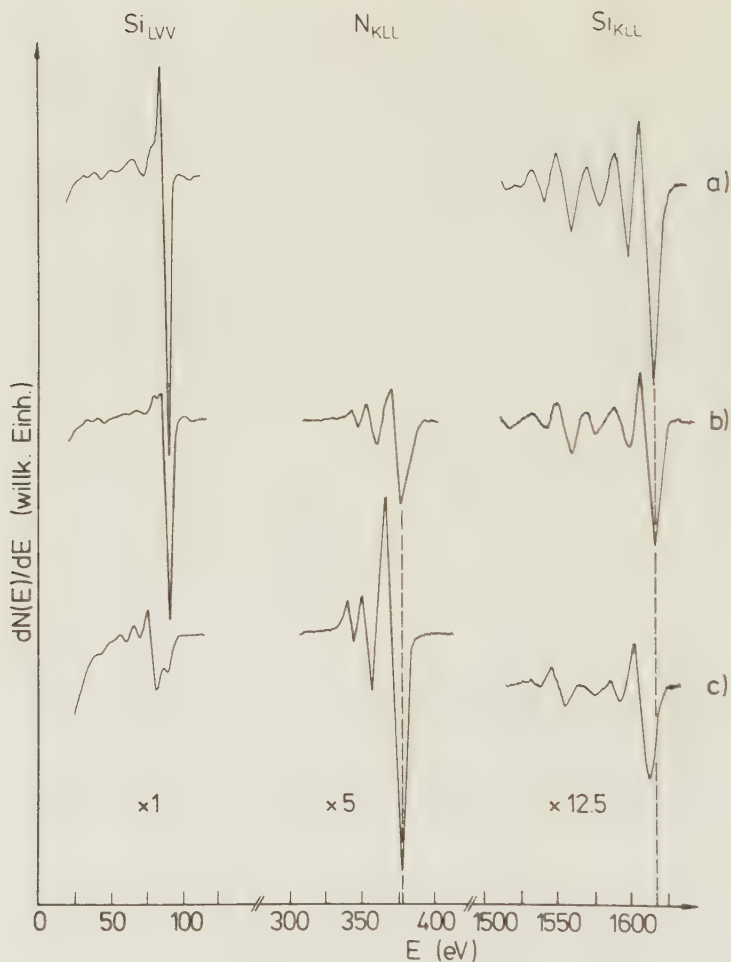


Fig. 20: Herstellung von Si-Nitrid durch N^+ Implantation in Silizium, durchgeführt in der UHV-Apparatur; Si_{LVV} -, N_{KLL} - und Si_{KLL} -Augerspektren, Meßparameter siehe Tab.1.

- a) kristalline Si(111) Oberfläche
- b) unmittelbar nach der N^+ Implantation (Ionenenergie 5keV, Ionenstromdichte $\approx 50 \mu A/cm^2$, Dauer 10min)
- c) nach anschließender Temperung: 1min bei $1100^\circ C$ im UHV

das Si_{LVV} -Spektrum stimmt mit dem von CVD Si-Nitrid (Fig.7) überein, zeigt jedoch noch einen geringen Anteil freien Siliziums. Die Zusammensetzung beträgt jetzt $\text{Si}_{39}\text{N}_{61}$, damit liegt ein Überschuß an ungebundenen N-Atomen vor.

Zur Erklärung von Fig.20 könnte folgender Prozess dienen:

Bei der Implantation werden N^+ Ionen bis in eine bestimmte Tiefe in das Silizium eingebaut. Während der Temperung erfolgt eine Rückdiffusion der Stickstoffionen zur Si-Oberfläche hin wobei gleichzeitig Si-N Bindungen entstehen.

Durch das sich in zunehmendem Maß bildende Si-Nitrid werden weitere N^+ Ionen festgehalten. Ein ähnlicher *Gettereffekt* des Si-Nitrids ist für Alkaliionen bekannt und wird als Passivierungseigenschaft in der HL-Technologie ausgenützt. In den vorliegenden Experimenten zeigte sich diese besondere Eigenschaft des Si-Nitrids am deutlichsten darin, daß sogar eingeschossene Ar-Ionen bei thermischen Ausheilversuchen im UHV zu einem großen Teil von Si-Nitrid festgehalten wurden.

Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt des so hergestellten Si-Nitrids war $<1\text{at}\%$, zurückzuführen auf die hohe Reinheit des zur Implantation verwendeten N_2 -Gases (99,99%).

Fig.21 zeigt sämtliche in AES gemessene Zwischenstufen der Nitridierungsreihe. Eine weitere Temperung bei 1100°C bzw. bei höheren Temperaturen führte wieder zu einem Anwachsen des $92\text{eV Si}_{\text{LVV}}$ Signals bei gleichzeitiger Abnahme des N_{KLL} -Signals (Aufbrechen von Si-N Bindungen, Ausdiffusion von Stickstoff).

Die Si_{LVV} - und N_{KLL} -Augerspektren der Nitridierungsreihe sind mit gedehntem Energiemaßstab nochmals in Figur 22 dargestellt. Das N_{KLL} -Spektrum zeigt nur in den beiden tieferliegenden Augerübergängen eine schwache Energieverschiebung in Abhängigkeit vom Ausheilungszustand. Im Si_{LVV} -Spektrum sind alle Strukturen des fertigen Si-Nitrids bereits nach der N^+ Implantation vorhanden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Energien der besetzten Elektronenzustände im wesentlichen schon nach der N^+ Implantation mit denen des Si-Nitrids übereinstimmen. Dies gilt nicht für die elektronischen Anregungszustände, wie die folgenden ELS-Spektren zeigen.

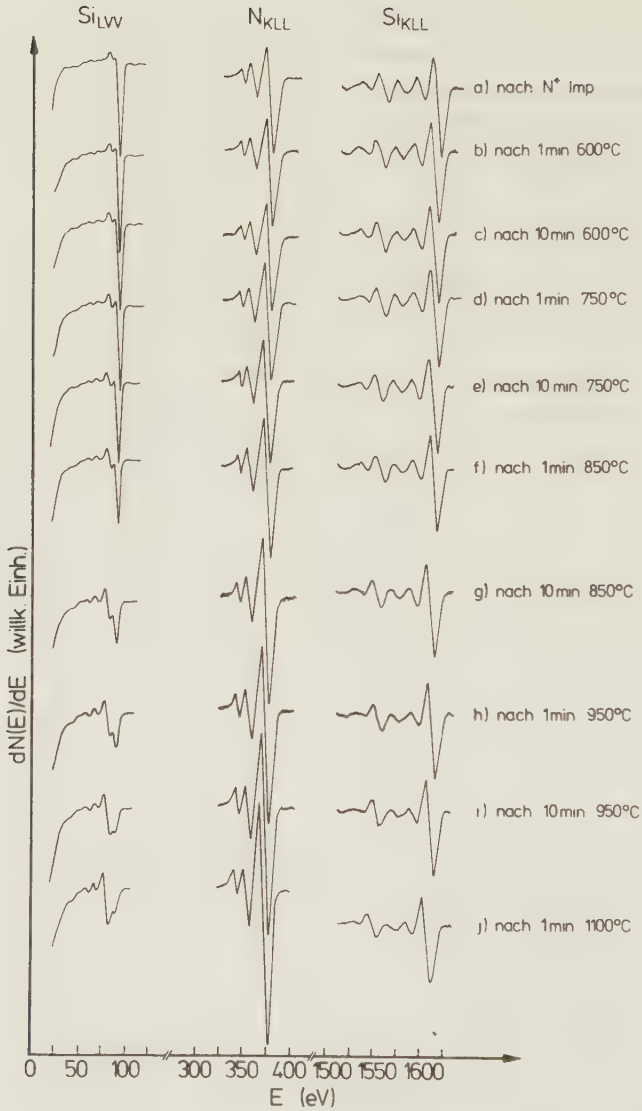


Fig. 21: Augerspektren der Si-Nitridierungsreihe, hergestellt durch N^+ Ionenimplantation und anschließende Temperungen im UHV. Meßparameter wie in Fig. 20

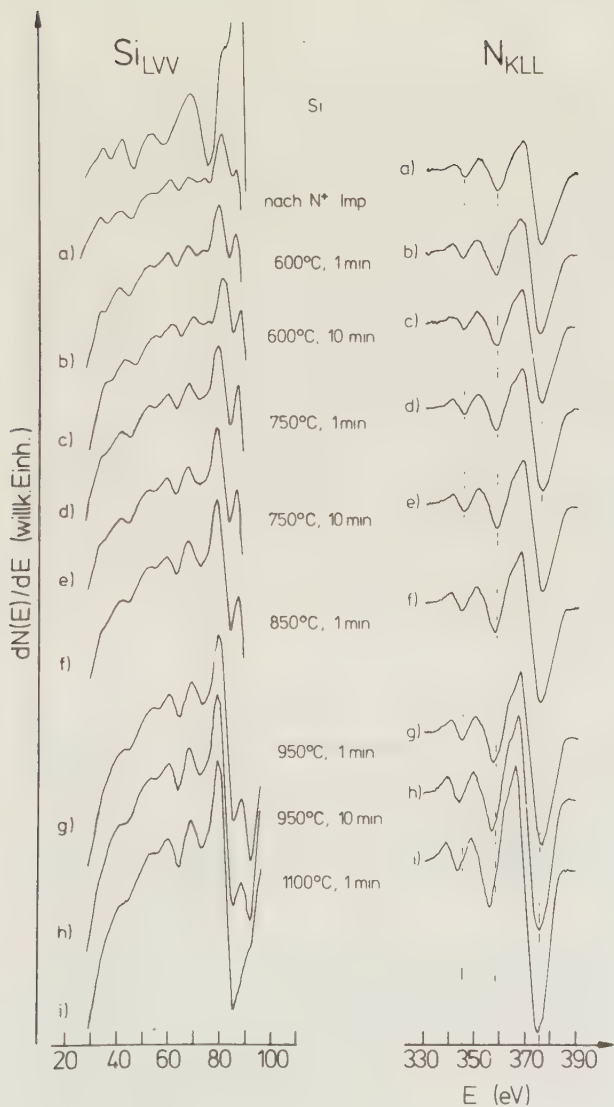


Fig.22: Si_{LVV}- und N_{KLL}- Augerspektren der Si-Nitridierungsreihe (Ausschnitt aus Fig.21). Meßparameter: $E_{pr} = 2\text{keV}$, $I_{pr} = 5\mu\text{A}$, $U_m = 2\text{V}$, $S = 1\text{mV}$

Die Valenzelektronenspektren der Nitridierungsreihe, dargestellt in Fig.23, zeigen mit fortschreitender thermischer Ausheilung im Energiebereich $>9\text{eV}$ das Abnehmen des Si-Volumenplasmons bei 17eV zugunsten des Volumenplasmons von Si-Nitrid bei 19eV sowie das Entstehen der Valenzelektronenübergänge zwischen den Grund- und Anregungszuständen der Si-N Bindung. Diese tauchen jedoch erst im Zustand c) also nach Beginn der Temperung auf. Im unteren Energiebereich geht die Intensität des 3.2eV Peaks, der zu Si-Si Bindungen gehört, zurück, wächst aber bei höheren Temperaturen wieder an. Interessant ist das Verhalten der charakteristischen Energieverluste bei 4.6eV bzw. 6.9eV , die in der obigen Interpretation mit aufgebrochenen Si-N Bindungen gedeutet worden waren: der 4.6eV Energieverlust nimmt mit Fortschreiten der Temperung ab und verschwindet völlig. Der 6.9eV Energieverlust entsteht erst bei der Temperung (Zustand c)), nimmt zunächst im Verhältnis zu den der höheren Interbandanregungen an Intensität zu und geht ab Zustand a) wieder zurück (eine Deutung dieses Verhaltens erfolgt weiter unten).

Die Coreelektronenspektren der Nitridierungsreihe, in Fig.24 für drei ausgewählte Stufen dargestellt, zeigen: die elektronischen Anregungszustände des Si-Nitrids sind unmittelbar nach der N^+ Implantation noch nicht ausgebildet. Das Si(2p) Spektrum hat seinen intensivsten Energieverlust bei 101eV entsprechend dem Übergang des Si(2p) Elektrons in den Si-Si* Anregungszustand. Der 101eV Peak geht mit zunehmender Ausheilung zurück, es taucht der 104.0eV Si(2p) Übergang in den untersten Anregungszustand der Si-N Bindung auf. Nach der Implantation besitzen die Übergänge aus N(1s) bzw. Si(2p) teilweise energetisch verschiedene Endzustände.

Das Si(2p) Spektrum des ausgeheilten Si-Nitrids stimmt ausgezeichnet mit dem von CVD-Nitrid überein, auffallend ist jedoch die hohe Intensität der 104.0eV Anregung. Das N(1s) Spektrum zeigt ebenfalls die gleichen Strukturen wie bei CVD-Nitrid, jedoch ist seine absolute Lage um $\approx 3\text{eV}$ nach höheren Energien verschoben.

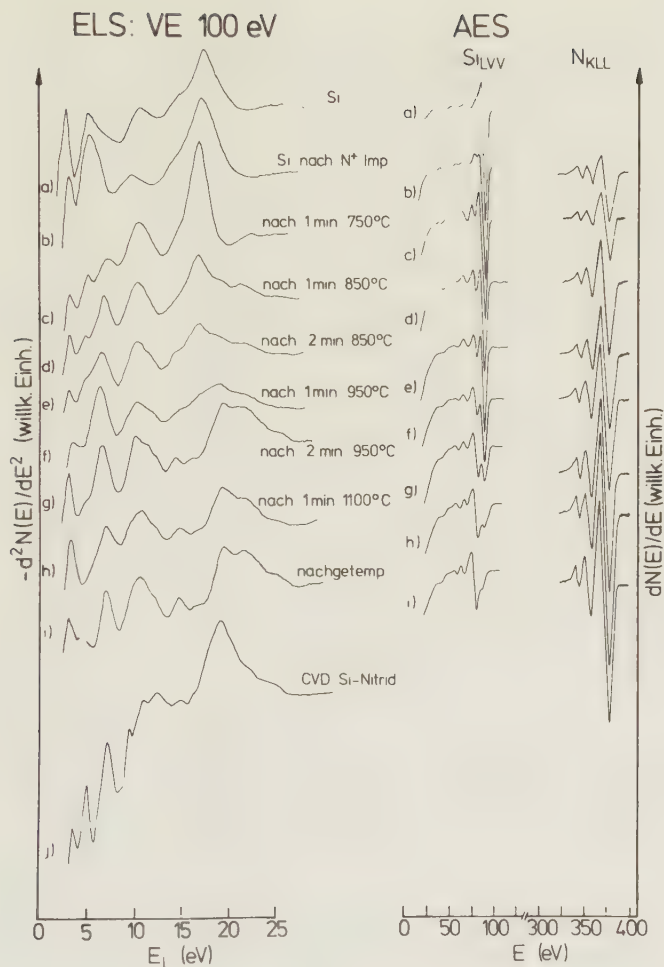


Fig. 23: Valenzelektronenspektren sowie Si_{LVV} - und N_{KLL} -Augerspektren der Si-Nitridierungsreihe:

- a) Si-Unterlage (amorphe Oberfläche)
- b) nach N^+ Implantation
- c)-h) verschiedene Temperungen jeweils ausgehend von b)
- i) Nachtemperung: ausgehend von b) 1min bei $1100^{\circ}C$ plus 3min bei $850^{\circ}C$
- j) CVD-Nitrid aus Fig. 16

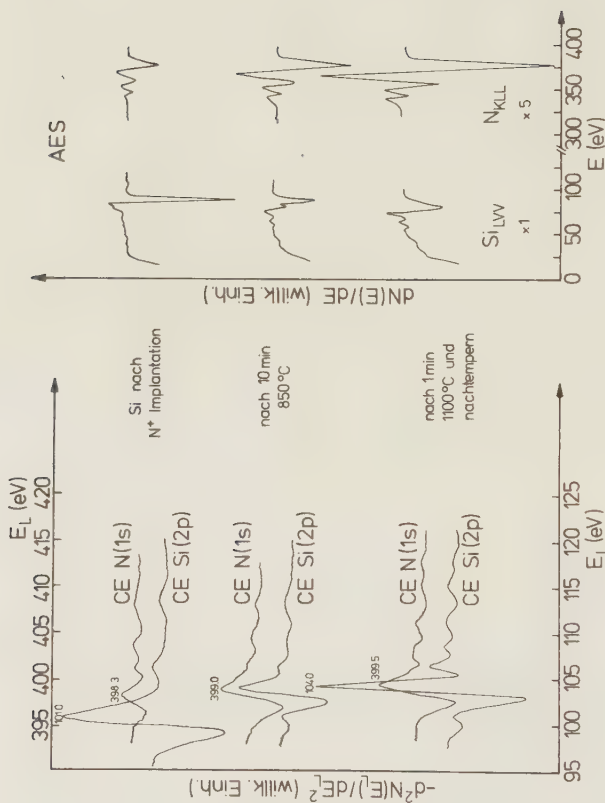


Fig. 24: Si(2p)- und N(1s)-Coreelektronenspektren sowie Si_{LV}- und N_{KLL}-Augerspektren für drei Zustände der Si-Nitridierungsreihe. Meßparameter für CE Si(2p): $E_{pr} = 170\text{ eV}$, $I_{pr} = 2.5\text{ }\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{ V}$, $S = 2\text{ }\mu\text{V}$; für CE N(1s): $E_{pr} = 540\text{ eV}$, $I_{pr} = 5\text{ }\mu\text{A}$, $U_m = 2\text{ V}$, $S = 2\text{ }\mu\text{V}$; für AES wie in Fig. 21

Insgesamt liefert die Nitridierungsreihe folgende Informationen:

- (i) Durch niederenergetische Stickstoffionenimplantation in Silizium, gefolgt von thermischer Ausheilung, kann nahezu stöchiometrisches Si-Nitrid erzeugt werden.
- (ii) Die ELS Spektren dieses implantierten Si-Nitrids stimmen mit denen von CVD-Nitrid bezüglich der energetischen Lage der charakteristischen Verluste im wesentlichen überein, Unterschiede treten jedoch in ihren relativen Intensitäten auf.
- (iii) Die Interpretation der VE-Anregungen $>9\text{eV}$ durch Übergänge zwischen Grund- und Anregungszuständen der Si-N-Bindung, wie in Fig.18 gezeigt, wird bestätigt. Das gleiche gilt für die Energieverluste, die das Vorhandensein von Si-Si Bindungen im Si-Nitrid anzeigen (VE 3.2eV , CE Si(2p) 101.0eV).
- (iv) Die VE-Anregung bei 4.6eV muß auf die Existenz von aufgebrochenen Si-Bindungen zurückgeführt werden. Der 6.9eV Energieverlust dagegen tritt nur bei bereits vorhandenen Si-N Bindungen auf. Eine mögliche Deutung für diesen Energieverlust wäre der Interbandübergang aus einem höher liegenden, zweiten nonbonding Zustand bei etwa 2.5eV in den untersten Si-N Anregungszustand bei 9.4eV . In der Tat zeigen die XPS- und Röntgenemissionsspektren /66,78/ ein schwaches Maximum der Elektronenzustandsdichte bei dieser Energie. Bei Aufbrechen von Si-N Bindungen sollte dieser Zustand auf Kosten der tiefer liegenden Bindungszustände zunehmend besetzt werden.

Die wesentlichen Merkmale des in der UHV-Apparatur niederenergetisch implantierten Si-Nitrids sind seine niedrige Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigung, seine geringe Schichtdicke (Argonionenabtrag ergab einen Wert $d < 20\text{\AA}$) und das Fehlen einer Si-Oxidschicht an der Grenzfläche zum Si, wie sie beim CVD-Nitrid unvermeidlich ist. Damit bilden die gezeigten Experimente die Grundlage für die Herstellung eines wirklichen MNS-Systems (etwa in Kombination mit einer Metallaufdampfung in situ mit Hilfe einer Elektronenverdampferkanone), das möglicherweise völlig neuartige Grenzflächeneigenschaften im Vergleich zum MOS- bzw. MNOS-System besitzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: die ELS-Spektren von Si-Nitrid lassen sich auf der Basis eines Energieniveauschemas, bestehend

aus lokalisierten Elektronenzuständen interpretieren. Sie zeigen die Existenz von Si-N Bindungen in $[\text{SiN}_4]$ -Traedern sowie das mögliche Vorhandensein von Si-Si Bindungen und aufgebrochenen Si-N Bindungen. Insbesondere lassen sich durch ELS unvollkommene Zustände des Si-Nitrids charakterisieren.

III 1.5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der Grundlagensysteme hat gezeigt, daß sich die ELS-Spektren von amorphem Si-Oxid und Si-Nitrid in guter Näherung durch die Annahme lokalisierter Elektronenzustände deuten lassen. Diese umfassen die Si-, O- und N-Coreelektronenzustände, sowie die Grund- und Anregungszustände der Si-O bzw. Si-N Bindung.

Um diesen Sonderfall der Deutung besser zu verstehen, sollen im folgenden kurz die möglichen Interpretationsmodelle für ELS-Spektren zusammengestellt werden.

Dielektrisches Modell: Ihm liegt die Vorstellung der dielektrischen Theorie zugrunde, daß das mit der Energie E_0 einfallende Elektron ein räumlich und zeitlich veränderliches, elektrisches Polarisationsfeld erzeugt, das im dielektrischen Medium gedämpft wird und damit dem einfallenden Elektron Energie entzogen wird (siehe z.B. /101,102/). Die Wahrscheinlichkeit für den Energieverlust $E_L = h\omega$ wird durch die dielektrische Verlustfunktion beschrieben.

$$W(E_L) = -\text{Im} \frac{1}{\epsilon(O, \omega)} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (10)$$

wobei $\epsilon(O, \omega)$ die optische dielektrische Funktion ($K \rightarrow O$) ist, ϵ_1 und ϵ_2 deren Real- und Imaginärteil. Dieses Modell ist eine gute Näherung für den Fall hoher Primärenergien $E_0 \gg h\omega$. Es findet kein großer Impulsübertrag statt, die Strukturen der ELS-Spektren stimmen mit denen der optisch gemessenen $\epsilon_2(\omega)$ Funktion gut überein. Die Spektren zeigen hauptsächlich kollektive Valenzelektronenanregungen, d.h. Energieverluste die auf die Erzeugung von Plasmonen zurückzuführen sind. Der praktische Gültigkeitsbereich dieser Näherung läßt sich mit $E_0 \gtrsim 1000\text{eV}$ angeben.

Interbandübergangsmodell: Bei niedrigen Primärelektronenenergien $E_0 \lesssim 100\text{eV}$ finden hauptsächlich Einzelelektronenanregungen statt. Es kann zu einem Impulsübertrag in der Größenordnung reziproker Gittervektoren kommen, außerdem spielt die quantenmechanische Austauschwechselwirkung zwischen Primärelektron und Festkörperelektron eine Rolle. Die Energieverluste der Primärelektronen werden größtenteils durch Interbandübergänge der Festkörperelektronen verursacht (siehe z.B. /13,15,24/).

Für diesen Fall wurde 1970 von *E. Bauer* die Interbandübergangstheorie für Elektronenanregung entwickelt. Danach besitzt die Wahrscheinlichkeit für einen Energieverlust $W(E_L)$ Maxima unter der Bedingung

$$\vec{V}_k[E_{\text{Ausg.}}(\vec{k}_{\text{Ausg.}})] = \vec{V}_k[E_{\text{End}}(\vec{k}_{\text{End}})] \quad (11)$$

Dabei sind $E(\vec{k})$ die Volumenbandstruktur des Festkörpers, $E_{\text{Ausg.}}(\vec{k}_{\text{Ausg.}})$ bzw. $E_{\text{End}}(\vec{k}_{\text{End}})$ Ausgangs- und Endzustand eines betrachteten Interbandüberganges. Energieverluste sind also am wahrscheinlichsten für Interbandübergänge zwischen Punkten gleicher Steigung in der Bandstruktur, sog. "kritischen Punktpaaren". Analoge Bedingungen zu (11) lassen sich für Interbandübergänge zwischen Oberflächenzuständen bzw. zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen ableiten /24/. Der Nachteil dieses Interpretationsmodells: man benötigt die explizite Bandstruktur.

Zustandsdichtemodell: Es stellt sich eine Näherung des Interbandübergangsmodells dar und geht davon aus, daß Übergänge am wahrscheinlichsten sind zwischen Maxima der Zustandsdichte $Z(E)$ besetzter Zustände im Valenzbandbereich und Maxima der Zustandsdichte leerer Zustände im Leitungsbandbereich. Diese Näherung wird umso besser, je lokalisierter die beteiligten Elektronenzustände sind, im Extremfall ergeben sich Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus lokalisierter Molekülzustände. In diesem Fall werden ELS-Spektren einerseits sowie optische- und Röntgenabsorptions-Spektren andererseits gut übereinstimmen, da Impulsauswahlregeln keine wesentliche Rolle spielen. Der Übergang von delokalisierten Elektronenzu-

ständen, beschrieben durch eine Bandstruktur $E(\vec{k})$, in lokalisierte Elektronenzustände, beschrieben durch diskrete Energieniveaus $\{E_i\}$, steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem Übergang kristallin nach amorph, also einer Störung der Translationssymmetrie des Festkörpers, und mit dem Übergang der Bindungspolarität von homöopolar nach heteropolar, ionisch.

Im Fall von amorphem Si-Oxid und Si-Nitrid sind die beiden Voraussetzungen der gestörten Ordnung und der Bindungspolarität erfüllt. Ein ionischer Anteil der Bindungen ist schon aufgrund der Pauling'schen Elektronegativitätszahlen zu erwarten (Si:1.8, N:3.0, O:3.5), er beträgt im Fall der Si-O Bindung nahezu 50% /72,73/. Weitere Hinweise für die Lokalisierung der Bindungselektronenzustände in Si-Oxid und Si-Nitrid sind: die Photoelektronen- und Röntgenspektren stimmen mit den ELS-Spektren bezüglich der energetischen Lage der gemessenen Elektronenanregungen gut überein, sie zeigen für die meisten Elektronenzustände ausgeprägte, scharfe Maxima. Für Si-Oxid liegen theoretische Berechnungen von lokalisierten Molekülzuständen vor, die ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Zum Abschluß des Grundlagenkapitels soll mit Hilfe der aus ELS erhaltenen Elektronenzustände eine *Interpretation der Si_{LVV}-Spektren von Si-Oxid und Si-Nitrid* versucht werden, die in Fig.25 mit gedehntem Energiemaßstab dargestellt sind.

Geht man von der Existenz diskreter Elektronenenergieniveaus aus, so ergibt sich gemäß Fig.26 folgende Beziehung für die Energie der Augerelektronen /9-11/:

Seien E_X , E_Y , E_Z die Bindungsenergien (relativ zum Fermi-niveau der Probe) der im betrachteten XYZ-Augerprozess beteiligten Elektronenzustände und $e\phi_{Sp}$ die Spektrometerausstrittsarbeit, dann gilt für die experimentell gemessene Augerenergie

$$E_{Kin}^{Auger} = E_X - E_Y - E_Z' - e\phi_{Sp} \quad (12)$$

dabei berücksichtigt E_Z' die energetische Relaxation des Z-Niveaus aufgrund der Doppelionisation während des Augerprozesses.

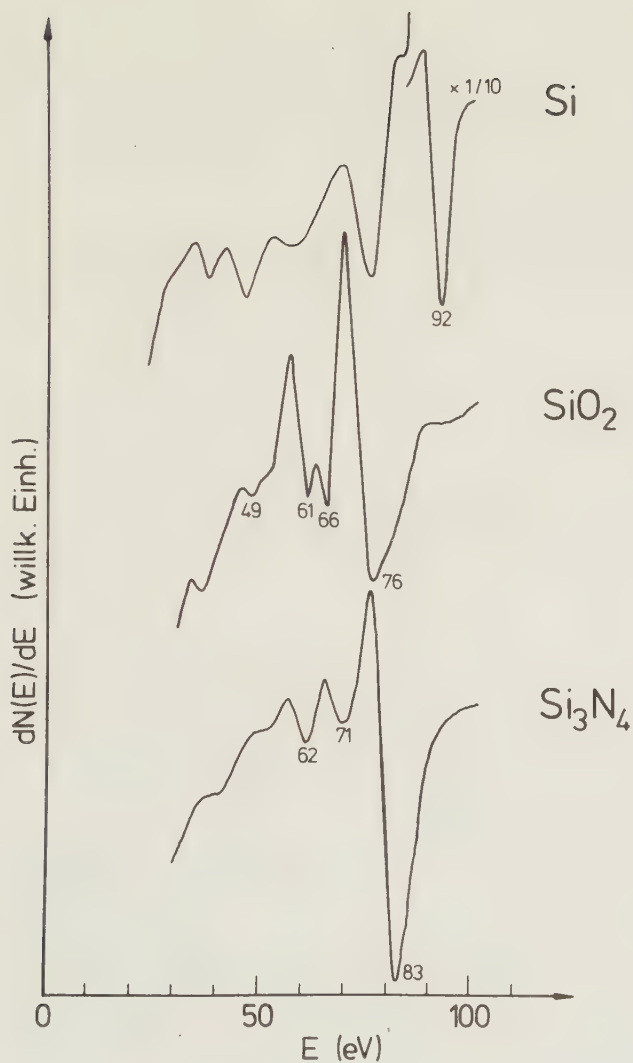


Fig. 25: Si_{LVV} -Augerspektren für $\text{Si}(\text{Si}(111)7\times 7)$, SiO_2 (thermisches UHV-Oxid) und Si_3N_4 (CVD-Nitrid).
 Meßparameter $E_{\text{pr}} = 2\text{keV}$, $I_{\text{pr}} = 5\mu\text{A}$, $U_{\text{m}} = 2\text{V}$, $S = 1\text{mV}$,
 Meßrate $15\text{min}/50\text{eV}$.

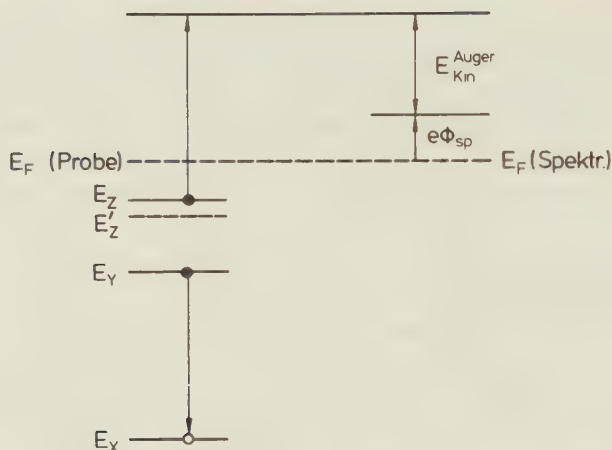


Fig. 26: Prinzipskizze zur Abschätzung der Augerelektronenenergie; Symbole siehe Text.

Drei Näherungen sind im folgenden zu berücksichtigen:

- (i) $e\phi_{sp}$ ist nicht genau bekannt, die Unsicherheit aufgrund der Spektrometerkalibrierung beträgt etwa 1eV
- (ii) Für E'_Z werden die einfach ionisierten Energieniveaus E_Z aus den Energieniveauschemata von Si-Oxid (Fig.14) bzw. Si-Nitrid (Fig.18) eingesetzt. Dabei werden die Fermi-niveaus jeweils in der Mitte der Energiebandlücke angenommen.
- (iii) Die berechneten Augerenergien werden mit der negativen Peakenergie der in der 1. Ableitung gemessenen Augerelektronenverteilung verglichen.

Während (i) und (iii) für alle Augerübergänge zu gleichen oder nahezu gleichen Fehlern führen können, liegt in Annahme (ii) die kritische Näherung vor.

Mit dem Wert $e\phi_{sp} = 5\text{eV}$ (Spektrometermaterial rostfreier Stahl) werden aus Beziehung (12) die $L_{2,3}$ VV-Augerenergien für Si-Oxid und Si-Nitrid berechnet, sie sind in Tabelle 5 mit den experi-

mentellen Ergebnisse aus Fig.25 verglichen.

Tabelle 5: Experimentelle und gemäß (12) berechnete Si_{LVV} -Augerenergien von SiO_2 und Si_3N_4 . $L_{2,3}$ steht für das $\text{Si}(2p)$ -Niveau, b und nb für bonding und nonbonding Zustände der Si-O bzw. Si-N Bindung.

Si_{LVV} -Augerenergien in eV					
	Elektronenzustände aus Fig.14,18			$E^{\text{theor.}}$ aus Beziehung(12)	$E^{\text{exp.}}$ aus Fig.25
	X	Y	Z		
SiO_2	$L_{2,3}$	nb	nb	83.4	
	$L_{2,3}$	b	nb	79.4	
	$L_{2,3}$	b	b	75.4	76
	$L_{2,3}$	O(2s)	nb	65.9	66
	$L_{2,3}$	O(2s)	b	61.9	61
	$L_{2,3}$	O(2s)	O(2s)	48.4	49
Si_3N_4	$L_{2,3}$	nb	nb	81.1	83
	$L_{2,3}$	b	nb	77.8	
	$L_{2,3}$	b	b	72.5	71
	$L_{2,3}$	N(2s)	nb	70.0	
	$L_{2,3}$	N(2s)	b	64.7	62
	$L_{2,3}$	N(2s)	N(2s)	56.9	54

Für SiO_2 besteht offensichtlich eine gute Übereinstimmung, die berechneten Augerenergien bei 79eV und 83eV könnten zum asymmetrischen Teil auf der höherenergetischen Seite des 76eV Signals gehören. Für Si_3N_4 ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Augerenergien nicht so gut, aber die Struktur des Si_{LVV} -Spektrums scheint im wesentlichen richtig wiedergegeben.

Die LVV-Übergänge unter Einbeziehung des O(2s)- bzw. N(2s) Niveaus können als "Kreuzübergänge" zwischen Elektronenzuständen, die am Si-Atom einerseits und am O- bzw. N-Atom andererseits lokalisiert sind, betrachtet werden. Solche Kreuzübergänge wurden für Metalloxide bereits in der Literatur gefordert /11,103, 104/.

Zwei weitere experimentelle Augerpeaks bei 37eV für SiO_2 und

40eV für Si_3N_4 könnten auf *Koster-Kronig* Übergänge $L_1 L_{2,3} V$ mit dem jeweiligen nonbonding oder bonding Zustand als V-Niveau zurückzuführen sein. Die obige Interpretation der Si_{LVV} -Augerspektren kann in keiner Weise ein Ersatz für die exakten Berechnungen der Übergangsenergien sein, wie sie in der Auger-Grundlagenforschung angestrebt werden; sie soll einen Versuch darstellen, für den Anwender etwa im Bereich der industriellen Werkstoffuntersuchung weitere qualitative Information über die chemischen Bindungszustände von Si-Oxid und Si-Nitrid aus deren Augerspektren zu erhalten.

III 2. TECHNOLOGISCHE VARIANTEN DER GRUNDLAGENSYSTEME

In diesem Abschnitt werden Plasma-Silizium, thermisches Gate-oxid und natürliches Si-Oxid, Si-Oxinitrid und Plasma-Silizium-nitrid als technologisch interessante Varianten der Grundlagensysteme Si, SiO_2 und Si_3N_4 untersucht. Dabei sollen jeweils die Unterschiede bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Elektronenzustände im Vergleich zu den Grundlagensystemen herausgearbeitet werden.

III 2.1. PLASMA-SILIZIUM

Durch Abscheidung aus einem SiH_4 -Plasma lassen sich amorphe Si-Schichten herstellen. Dieses "Plasma-Silizium" weist im Vergleich zu dem durch Aufdampfen oder Sputtern im Vakuum hergestellten amorphen Silizium, dem sog. " α -Si" eine wesentlich geringere Zustandsdichte innerhalb der Energiebandlücke auf ($N(E) < 10^{18} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$). Plasma-Si läßt sich dotieren, seine Leitfähigkeit dadurch innerhalb 10 Größenordnungen variieren, und es können amorphe p-n, p-i-n und Schottky-Übergänge hergestellt werden /51,52/. Diese besonderen Eigenschaften des Plasma-Si sind auf seinen hohen Wasserstoffgehalt zurückzuführen, Kernreaktionsuntersuchungen ($^{15}\text{N} + ^1\text{H} + ^{12}\text{C} + ^4\text{He}$) und IR-Spektroskopieexperimente (siehe z.B. /105,106/) haben gezeigt, daß Plasma-Si etwa 10-40at% Wasserstoff enthält, der größtenteils in Si-H Bindungen vorliegt.

Das technologische Hauptinteresse liegt zur Zeit bei der Verwendung des Plasma-Si als billiges Basishalbleiternmaterial in der Solarzellenentwicklung /52/.

Innerhalb dieser Arbeit dient Plasma-Si gewissermaßen als Modellsubstanz, die Si-H Bindungen enthält. Dazu wurde uns freundlicherweise von der Firma Siemens, München, eine Probe zur Verfügung gestellt, die bei einer Temperatur $T = 330^\circ\text{C}$ und einem Silandruck $P = 0.2 \text{Torr}$ hergestellt worden war. Die AES- und ELS-Messungen wurden durchgeführt, nachdem (in der UHV-Apparatur) die natürliche Oberflächenoxidationsschicht durch 500eV Argonionenbeschuß abgetragen worden war.

Figur 27 zeigt die Augerspektren von Plasma-Si im ursprünglichen

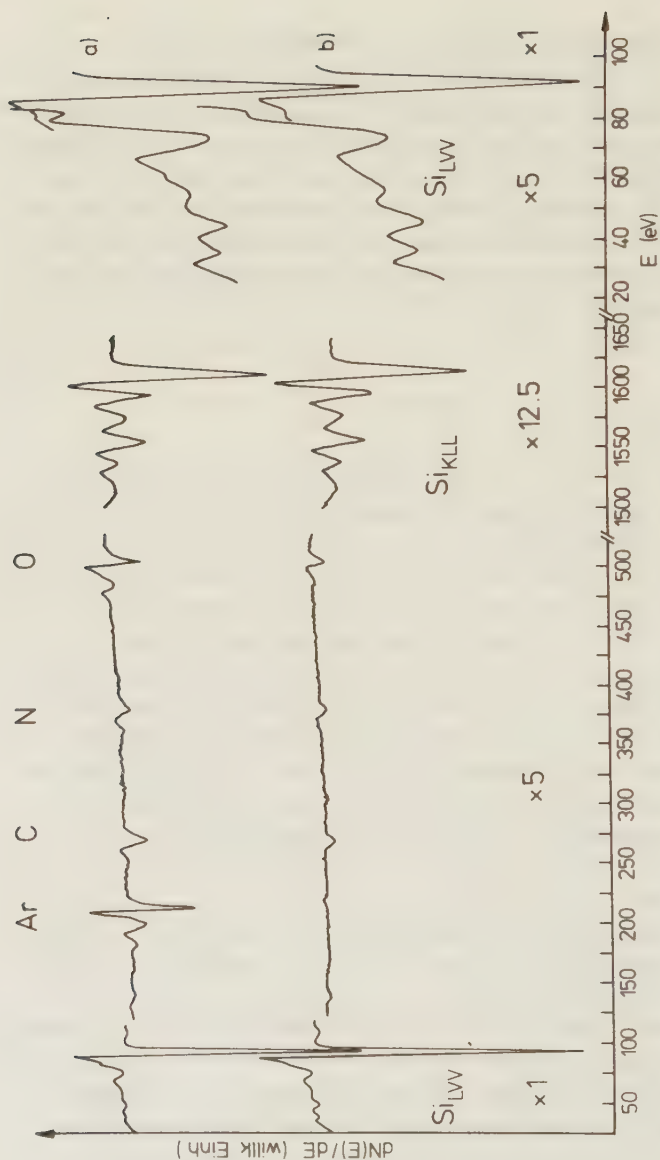


Fig. 27: Augerspektren für Plasma-Silizium a) Volumen im ursprünglichen Zustand, b) nach Temperung von 30min bei $T = 900^\circ\text{C}$ im UHV. Meßparameter siehe Tab.1

Zustand sowie nach einer Temperung von 30min bei $T = 900^{\circ}\text{C}$ unter UHV-Bedingungen. Bei diesen Bedingungen sollte der Wasserstoff vollständig ausdiffundiert sein /105/. In Figur 28 sind die zugehörigen ELS-Spektren dargestellt. Da mit AES der Wasserstoff nicht direkt als Element nachgewiesen werden kann, zeigen die Augerspektren lediglich das Verhältnis der Verunreinigungen O, C und N zu Si an. Bezogen auf die Restkonzentration ohne Wasserstoff ergibt die quantitative Auswertung von Fig.27 die Elementzusammensetzung $\text{Si}_{82}\text{N}_{03}\text{O}_{09}\text{C}_{06}$ vor dem Tempern bzw. $\text{Si}_{92}\text{N}_{02}\text{O}_{03}\text{C}_{02}$ danach. Die hohen Verunreinigungen sind auf den Gehalt an O, C und N des Silanplasmas zurückzuführen, die relativ starke Abnahme nach dem Tempern ist als Oberflächendesorption zu verstehen. Die Struktur der Si_{LVV} Spektren ändert sich wenig durch die Temperung. Die Si_{LVV} Spektren sind denen von amorphen Si, hergestellt durch Ionenbeschuß in situ, bzw. denen von kristallinem Si (siehe Fig.11) ähnlich. Möglicherweise hat die Temperung neben der Wasserstoffdiffusion auch eine Kristallisation bewirkt, ein LEED-Bild war jedoch nicht zu beobachten.

Die mit ELS gemessenen Valenz- und $\text{Si}(2p)$ Corelektronenspektren unterscheiden sich wesentlich von denen des amorphen Si (siehe Fig.10): das VE 100eV Spektrum zeigt neben den Volumen- anregungen bei 3.2 und 5.0eV und dem Volumenplasmon bei 17.0eV zwei weitere Energieverluste bei 7.0eV und 8.5eV, das VE 300eV Spektrum weist ebenfalls einen starken Energieverlust bei 8.3eV auf. Die Hauptanregungen im $\text{Si}(2p)$ Spektrum liegt bei 100.5eV (Übergang $\text{Si}(2p) \rightarrow \text{Si-Si}^*$ Anregungszustand), es existieren aber noch zwei höhere Anregungszustände dokumentiert durch die $\text{Si}(2p)$ Anregungen bei 104.5eV und 106.8eV.

Der Energieverlust bei 7.0eV bleibt nach der Temperung erhalten und könnte auf die vorhandenen O-Atome zurückzuführen sein (siehe Teil III 1.3.) Die Energieverluste bei 8.5eV, 104.5 und 106.8eV verschwinden nach dem Tempern, es liegt daher nahe, sie mit dem Wasserstoffgehalt des Plasma-Si in Verbindung zu bringen.

Valenzelektronenspektren gemessen von *Ibach und Rowe* für Wasserstoffadsorption an verschiedenen, kristallinen Si-Oberflächen /107/ zeigen jeweils das Entstehen eines charakte-

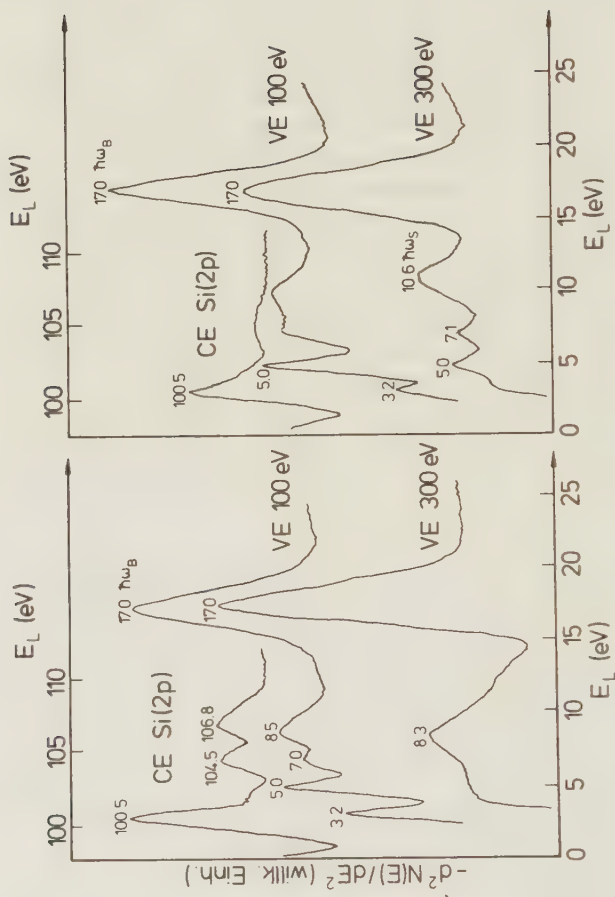


Fig. 28: Core- und Valenzelektronenspektren für Plasma-Silizium.

Linke Seite: Volumen im ursprünglichen Zustand

Rechte Seite: nach Tempern von 30min bei 900°C im UHV

Meßparameter siehe Tab. 2

ristischen Energieverlustes bei 8-8.5eV, XPS-Experimente/108/ und MO-Rechnungen /109/ an SiH_4 -Molekülen zeigen 2 Grund- und 2 Anregungszustände der Si-H Bindung aus denen die Anregungsenergien 7.3, 8.5, 12.8 und 14.1eV hervorgehen (schwache Strukturen zwischen 12-14eV sind auch in den vorliegenden VE-Spektren sichtbar). Insgesamt läßt sich folgern, daß zumindest die VE 8.5eV und die CE 104.5 bzw. 106.8eV Anregungen auf das Vorhandensein von lokalisierten Si-H Bindungen zurückzuführen sind. Wenn man eine energetische Absenkung des Si-H Grundzustandes relativ zum höchsten Si-Si Grundzustand voraussetzt /110/, sollte die 104.5eV Si(2p) Anregung zur 8.5eV VE-Anregung korrespondieren (d.h. gleicher Endzustand beider Übergänge) und die 106.8eV Si(2p) Anregung einen höheren Si-H Anregungszustand kennzeichnen.

Mittels AES lassen sich also im Plasma-Silizium mögliche Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen nachweisen, das Vorhandensein von Wasserstoff in Form von Si-H Bindungen wird in den Core- und Valenzelektronenspektren von ELS sichtbar.

III 2.2. THERMISCHES GATE-OXID UND NATÜRLICHES OXID

Untersucht wurde ein thermisches Si-Oxid, wie es typisch in der MOS-Technologie hergestellt und als Gate-Oxid im MOS-Transistor verwendet wird. Die Probe wurde uns von der Firma Siemens, München, zur Verfügung gestellt; sie bestand aus einer 1200Å dicken Si-Oxidschicht, erzeugt durch trockene Oxidation einer kristallinen Si(111) Oberfläche bei $T = 1000^\circ\text{C}$.

Ebenfalls untersucht wurden zwei natürliche Oxide, gewachsen auf einer kristallinen Si(111) Oberfläche bzw. auf der Oberfläche des in Teil III 2.1. diskutierten Plasma-Si. Natürliches Si-Oxid ist von technologischer Bedeutung z.B. im MNOS-Dünnoxidspeichersystem. Dort bildet es die Unterlage für das CVD-Siliziumnitrid, und es ist für das Verständnis der elektrischen Eigenschaften dieses MNOS-Systems wichtig, die Veränderung des natürlichen Oxids infolge der Nitridabscheidung zu untersuchen.

Auch im Rahmen der Solarzellenentwicklung spielt dieses Oxid eine Rolle. Für MIS-Solarzellen mit natürlichem Oxid als Isolator auf kristallinem oder Poly-Silizium wurden AM1 Wirkungsgrade von 8 - 13% erreicht /53/.

Natürliches Si-Oxid besitzt eine Schichtdicke von 10 - 30 Å, seine Eigenschaften können deshalb sinnvoll nur mit oberflächenempfindlichen Methoden untersucht werden. Insbesondere stellt sich die Frage, inwieweit seine chemische Zusammensetzung und seine Elektronenzustände von den entsprechenden Eigenschaften des thermischen SiO_2 abweichen.

In Fig. 29 und 30 sind die AES- und ELS-Spektren des oben beschriebenen Gate-Oxids und der beiden natürlichen Oxide dargestellt. Die Messungen wurden an den Oberflächen der Proben durchgeführt. Nach der in Abschnitt II 2. beschriebenen Reinigung wurden diese in die UHV-Apparatur eingesetzt, die anschließend ohne Ausheizen auf $p < 10^{-9}$ Torr abgepumpt wurde. Die Proben wurden also vor der Messung keiner Temperatur ausgesetzt, um eine Veränderung der chemischen Bindungsverhältnisse zu vermeiden.

Das Augerspektrum des thermischen Gate-Oxids (Fig. 29a) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem von thermischem UHV-Oxid (Fig. 7). Das Kohlenstoffsignal (273eV) verschwindet im Volumen und ist deshalb auf eine bloße Oberflächenverunreinigung zurückzuführen. Die quantitative Auswertung der Si_{KLL} und O_{KLL} -Signale ergibt die Zusammensetzung $\text{Si}_{38}\text{O}_{62}$. Dagegen weisen die beiden natürlichen Oxide eine erhebliche Abweichung von der Stöchiometrie SiO_2 auf: für das auf dem kristallinen Si gewachsene Oxid (Fig. 29) ergibt sich das Atomverhältnis $\text{Si}_{50}\text{O}_{50}$, auch hier ist der Kohlenstoff als Oberflächenverunreinigung zu betrachten. Das untersuchte Plasma-Si enthielt dagegen im Volumen bereits 6at% Kohlenstoff, die Elementzusammensetzung seines natürlichen Oxids ergibt sich aus Fig. 29 zu $\text{Si}_{56}\text{O}_{35}\text{C}_{09}$.

Die beiden natürlichen Oxide enthalten also überschüssiges, nicht an Sauerstoff gebundenes Silizium, dies zeigen auch die 92eV Signale der zugehörigen Si_{LVV} -Augerspektren, die in ihrer sonstigen Struktur aber mit dem Si_{LVV} -Spektrum von SiO_2 übereinstimmen.

Die Core- und Valenzelektronenspektren aus Fig. 30 liefern weitere Informationen über Unterschiede zwischen den drei Oxiden:

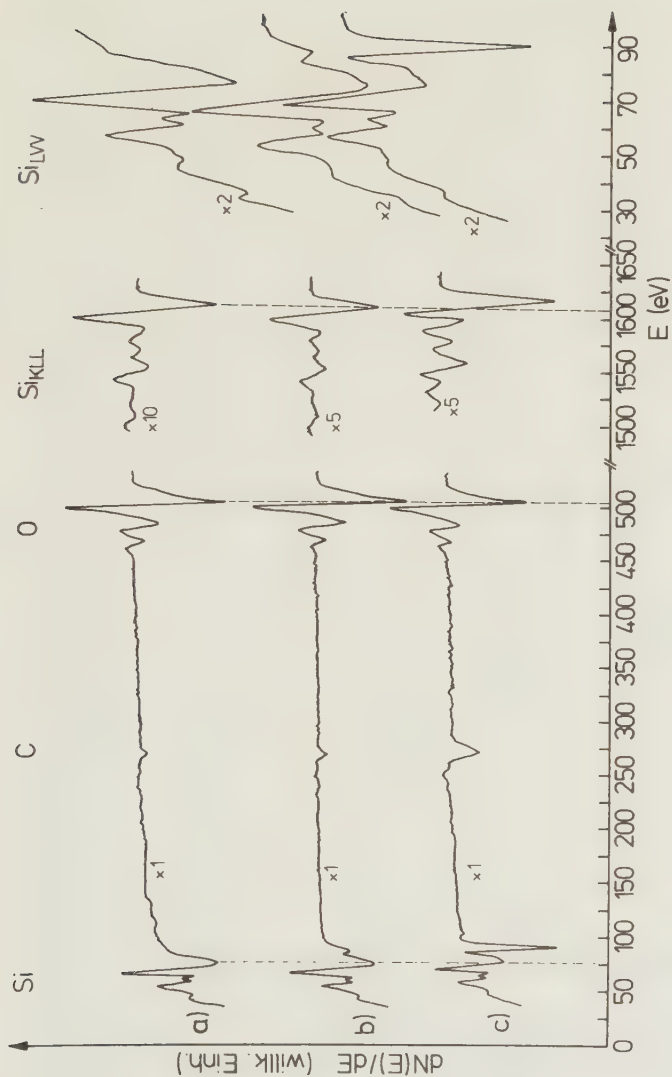


Fig. 29: Augerspektren für a) thermisches Gateoxid, b) natürliches Oxid auf kristallinem Silizium (Si(111)Oberfläche), c) natürliches Oxid auf Plasma-Silizium

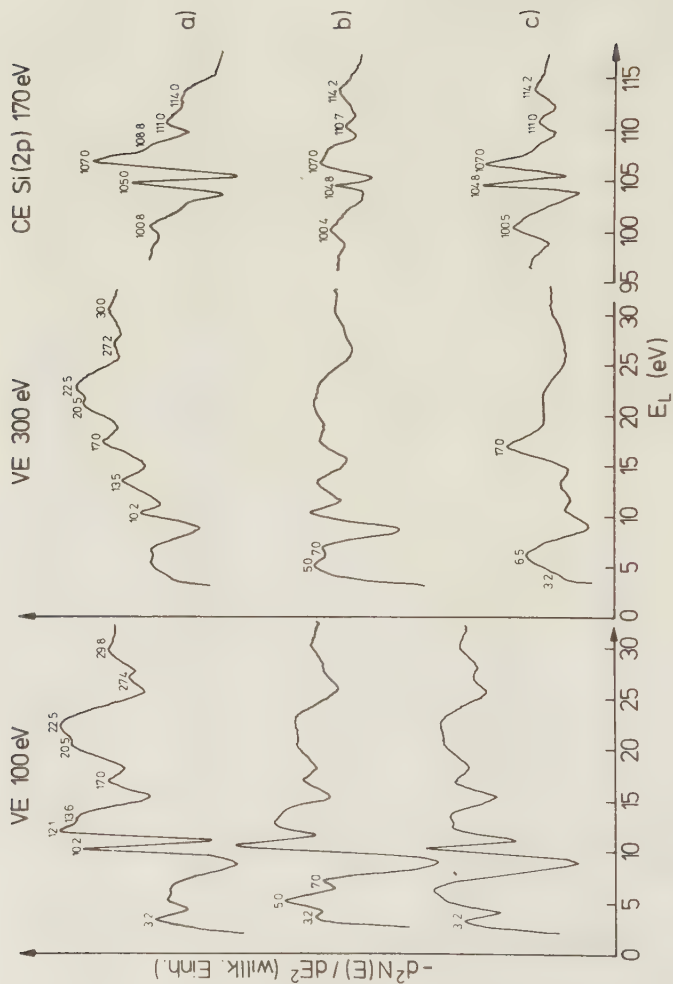


Fig. 30: Core- und Valenzelektronenspektren für a) thermisches MOS-Gateoxid, b) natürliches Oxid auf kristallinem Silizium (Si(111)Oberfläche), c) natürliches Oxid auf plasma-Silizium. Meßparameter siehe Tab.2

Die gute Übereinstimmung zwischen thermischem Gate-Oxid und UHV-Oxid wird auch durch Form und energetische Lage der Valenzelektronen- und Si(2p) Coreelektronenanregungen bestätigt (siehe Fig.13 und 16). Die Existenz von Si-Si Bindungen im Netzwerk des thermischen Gate-Oxids, aufgrund der aus AES gewonnenen Zusammensetzung $\text{Si}_{38}\text{O}_{62}$ bereits nahegelegt, geht auch aus den ELS-Spektren hervor (VE 3.2eV, CE Si(2p) 100.8eV). Die ELS-Spektren des natürlichen Oxids auf kristallinem Si sind eher mit denen von ionenbeschossenem SiO_2 vergleichbar (Fig.13b): neben den vorhandenen Si-O Bindungen, deren Elektronenzustände mit denen von SiO_2 übereinstimmen, existieren auch aufgebrochene Si-O Bindungen (VE 5.0eV und 7.0eV), d.h. nicht alle vorhandenen Sauerstoffatome sind vollständig an Silizium gebunden.

Im VE 100eV- und CE Si(2p) Spektrum sind sich die beiden natürlichen Si-Oxide ähnlich. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht jedoch im VE 300eV Spektrum: beim natürlichen Oxid des Plasma-Si sind die zu Anregungen der Si-O Bindungen gehörenden Strukturen (im Bereich $E_L > 10\text{eV}$) nur schwach ausgebildet, auffallend jedoch ist die Intensität des 17.0eV Energieverlustes; wie in Abschnitt III 3. gezeigt wird, ist die Informationstiefe des VE 300eV Spektrums ($\delta_{\text{inf}} \approx 10\text{\AA}$) größer als beim VE 100eV bzw. Si(2p) Spektrum ($\delta_{\text{inf}} \approx 5\text{\AA}$). Da außerdem bei 17.0eV die Plasmonenergie von elementarem Si liegt (siehe Fig.10), liegt der Schluß nahe, daß die Schichtdicke des natürlichen Oxids von Plasma-Si geringer ist und mit $d_{\text{ox}} \leq 10\text{\AA}$ abgeschätzt werden kann. Dies wird bestätigt durch die zugehörigen Si_{KLL} -Spektren aus Fig.29: Fall b zeigt ein Si_{KLL} -Spektrum ähnlich dem von SiO_2 , charakterisiert durch die chemische Energieverschiebung nach 1610eV und schwach ausgeprägte Plasmonverluste; in Fall c dagegen liegt ein Si_{KLL} -Spektrum wie bei elementarem Si vor (Vergleich mit Fig.7!). Dies liefert eine Abschätzung für die Dicke des natürlichen Oxids auf kristallinem Si mit $d_{\text{ox}} > 20\text{\AA}$. Folgende Ergebnisse lassen sich zusammenfassen:

AES und ELS zeigen wesentliche Unterschiede in den Eigenschaften der drei Si-Oxide auf. Das thermische Gate-Oxid ist mit dem in der UHV-Apparatur hergestellten thermischen Oxid vergleichbar. Es besitzt ein nahezu vollkommenes Netzwerk aus $[\text{SiO}_4]$ Tetraedern mit nur wenigen überschüssigen Si-Si Bindungen. Bei den

natürlichen Si-Oxiden dagegen liegt ein erheblicher Überschuß an Si-Atomen vor, zusätzlich ist ein Teil der vorhandenen Sauerstoffatome nicht vollständig an Silizium gebunden (aufgebrochene Si-O Bindungen!). Die beiden natürlichen Oxide unterscheiden sich wesentlich in der Schichtdicke, die im Fall des kristallinen Si mit $d_{\text{ox}} \geq 20\text{\AA}$, für das Plasma-Si mit $d_{\text{ox}} \leq 10\text{\AA}$ abgeschätzt werden kann.

Inwieweit die hier zwischen beiden natürlichen Oxiden gefundenen Unterschiede prinzipiell auf ihre Si-Unterlagen zurückzuführen sind, müssen weitere Experimente zeigen.

III 2.3. SILIZIUMOXINITRID

Durch Variation der Herstellparameter im CVD-Prozess lassen sich amorphe Si-Oxinitridschichten erzeugen, die in der Elementzusammensetzung den gesamten Bereich von SiO_2 bis Si_3N_4 überdecken. Optische- und IR-Absorptionsmessungen haben gezeigt, daß diese Schichten nicht aus einer Mischung von SiO_2 - und Si_3N_4 -Clustern bestehen, sondern ein statistisches Gemisch aus Si-O und Si-N Bindungen darstellen /96-98/ (in der Literatur als "mixed" bzw. "random bonding model" bezeichnet). Die technologische Bedeutung der Si-Oxinitridschichten besteht darin, daß für viele Eigenschaften, in denen sich SiO_2 und Si_3N_4 wesentlich unterscheiden, Zwischenwerte erreicht werden können. Beispiele dafür sind chemische Ätzrate, mechanische Filmspannung, optischer Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante, Verhalten bezüglich Diffusion von Alkaliionen und MIS-Kapazitätseigenschaften /96/. Die Eigenschaft von Si-Oxinitrid kann auch außerhalb des Bereichs zwischen SiO_2 und Si_3N_4 liegen, wie das Verhalten gegenüber Schädigung durch ionisierende Strahlung zeigt: Si-Oxinitrid in einem gewissen Konzentrationsbereich ist weniger Strahlungsempfindlich als SiO_2 und Si_3N_4 (siehe auch Teil III 3.).

In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal eine Si-Oxinitridreihe mit AES und ELS untersucht.

Die in Figur 31 dargestellten Si_{LVV} -Augerspektren zeigen ausgehend von Si_3N_4 einen Einfluß des Sauerstoffgehaltes erst ab einem relativen Atomverhältnis von $O/N \approx 15\%$ (die O/N Werte wurden aus den O_{KLL} - und N_{KLL} -Signalen gemäß Beziehung (8) ermittelt), es beginnt ein zusätzlicher Augerpeak bei 73eV herauszuwachsen. Das Si_{LVV} -Hauptsignal von Si-Nitrid bei 83eV zeigt erst bei $O/N > 0.5$ eine Verschiebung in Richtung des 76eV Signals von Si-Oxid. Die Energieniveaus der besetzten Elektronenzustände in der Si-Oxinitridreihe zeigen also einen relativ langsamen Übergang von Si-Nitrid zu Si-Oxid. Ganz anders ist das Verhalten der elektronischen Anregungszustände, wie die Valenzelektronenspektren in Fig.32 zeigen. Bereits ein relativer Sauerstoffgehalt von etwa 10% bewirkt ein Verschwinden der höheren Interbandübergänge von Si-Nitrid, die Volumenplasmonenergie ist jedoch noch unverändert. Ab einem Atomverhältnis von $O/N \geq 20\%$ wird das Valenzelektronenspektrum dem von Si-Oxid ähnlich.

Der Einbau von Sauerstoff in Si-Nitrid beeinflusst also die elektronischen Anregungszustände stärker als die Grundzustände. Dies erscheint verständlich, da sich die räumliche Elektronendichteverteilung von Anregungszuständen mehr auf den "außermolekularen" Bereich erstreckt und deshalb empfindlicher auf eine Veränderung des Moleküls (Einbau von O-Atomen in die $[SiN_4]$ Tetraeder) reagiert.

Als zusätzliches Ergebnis bestätigen die vorliegenden AES- und ELS-Spektren die Gültigkeit des "random bonding" Modells für die Struktur von Si-Oxinitrid: die Si_{LVV} -Augerspektren zeigen in keinem Zustand gleichzeitig die Hauptsignale bei 76eV und 83eV. Ebenso tauchen die charakteristischen VE-Anregungen von Si_3N_4 bzw. SiO_2 in Si-Oxinitrid nicht nebeneinander auf. Am deutlichsten sichtbar ist dies für die Interbandanregungen bei 9.3eV bzw. 10.2eV und die Volumenplasmonanregungen bei 18.6eV bzw. 22.5eV. Die VE-Spektren zeigen vielmehr einen stetigen Übergang zwischen diesen Energieverlusten.

Das Prinzip des Aufbaus von Si-Oxinitrid aus Si, O- und N-Atomen soll Fig.33 veranschaulichen.

Die Eigenschaften von Si-Oxinitrid spielen auch im MNOS-System

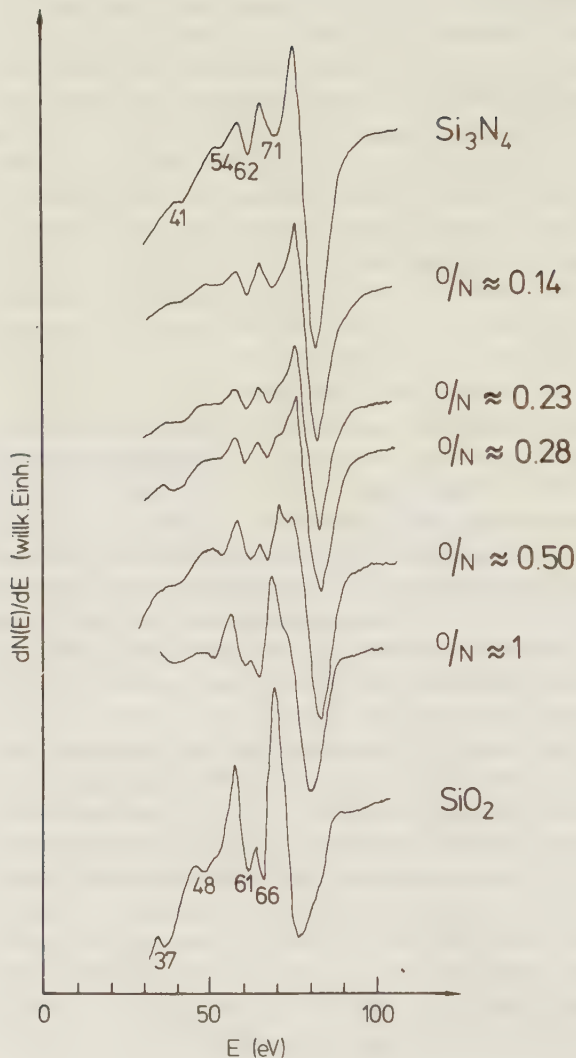


Fig. 31: Si_{LVV} -Augerspektren für Si-Oxinitride verschiedener Konzentration, gekennzeichnet durch ihr O/N Atomverhältnis. Meßparameter: $E_{\text{pr}} = 2 \text{ keV}$, $I_{\text{pr}} = 5 \mu\text{A}$, $U_{\text{m}} = 2 \text{ V}$, $S = 1 \text{ mV}$, Meßrate $1 \text{ min}/100 \text{ eV}$.

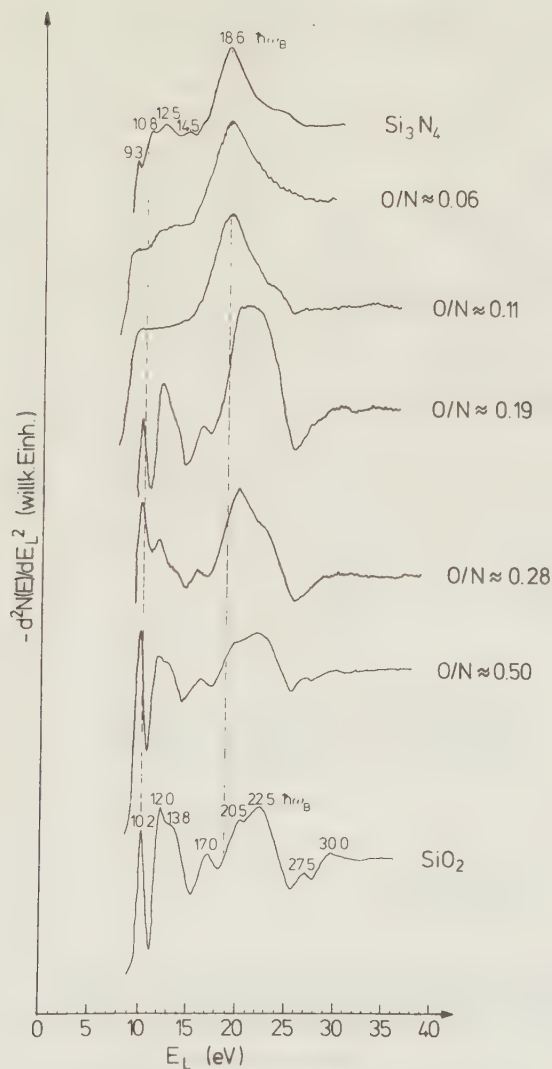


Fig. 32: Valenzelektronenspektren für Si-Oxinitride verschiedener Konzentration.

Meßparameter: $E_{pr} = 100\text{eV}$, $I_{pr} = 1\mu\text{A}$, $U_m = 0.5\text{V}$,
 $S = 5\mu\text{V}$, Meßrate $15\text{min}/50\text{eV}$.

eine entscheidende Rolle. insbesondere im Isolator-Halbleiter Grenzflächenbereich. Dies wird in Teil III.3. der vorliegenden Arbeit gezeigt.

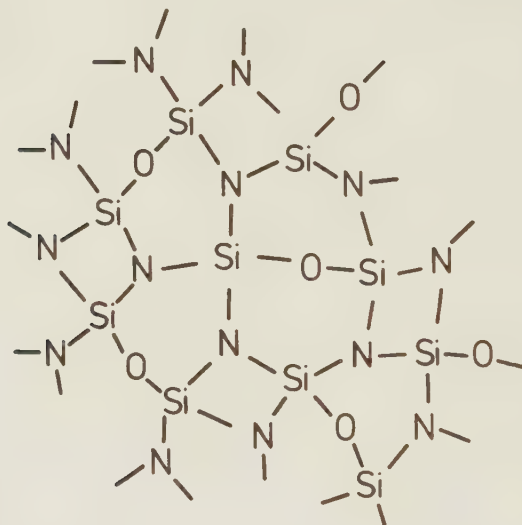


Fig. 33 Strukturmodell für ein Si-Oxinitrid ausgehend von $[\text{SiON}_3]$ Tetraedern als Basismoleküle

III 2.4. PLASMA-SILIZIUMNITRID

Aus einem Gasplasma bestehend aus einem NH_3/SiH_4 Gemisch können schon bei sehr niedrigen Temperaturen von $T \approx 200^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ amorphe Si-Nitridschichten abgeschieden werden. Dieses "Plasmanitrid" besitzt technologische Bedeutung als Passivierungsschicht für Halbleiterchips. Es wird nach der Metallisierung mit einer Schichtdicke von 0.2 bis $> 1\mu\text{m}$ aufgetragen und schützt den Chip während des "bondens", der Montage und der Verpackung vor mechanischen und chemischen Einflüssen. Wegen seiner niedrigen Herstelltemperatur (im

Vergleich zu $T > 800^{\circ}\text{C}$ für CVD-Nitrid oder thermisches Oxid) ist Plasmanitrid darüberhinaus interessant als Dielektrikum mit guten Passivierungseigenschaften für alle temperaturempfindlichen Prozessschritte.

IR-Absorptionsmessungen und Kernreaktionsexperimente haben ergeben /111/, daß Plasmanitrid einen Wasserstoffgehalt von 20 - 25at% besitzt, wobei etwa drei Viertel der H-Atome an Si, der Rest an N gebunden ist. Außerdem liegt im Vergleich zum CVD-Si-Nitrid ein höheres Si/N-Atomverhältnis, d.h. ein relativer Si-Überschuß vor.

Die folgenden AES- und ELS-Ergebnisse wurden an einer Plasmanitridschicht gewonnen, die auf kristallinem Si abgeschieden war und eine Schichtdicke von $860\text{\AA}$ sowie einen optischen Brechungsindex von $n = 2,12$ besaß (die Probe wurde uns von der Firma Siemens, München, zur Verfügung gestellt).

Die Augerspektren dieses Plasmanitrids sind in Figur 34 gezeigt. Die quantitative Auswertung bezieht sich wie schon im Fall des Plasma-Si auf die Restatomkonzentration ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs. An der Oberfläche (Fig.34a) findet man ein Oxinitrid der Zusammensetzung $\text{Si}_{38}\text{N}_{26}\text{O}_{24}\text{C}_{12}$, also mit starker Kohlenstoffverunreinigung. Das Si_{LVV} -Spektrum zeigt kein freies Si an.

Das AES-Spektrum, gemessen im Plasmanitridvolumen nach Argonionenabtrag der Oberflächenoxinitridschicht (Fig.34b) ergibt die Zusammensetzung $\text{Si}_{45}\text{N}_{47}\text{O}_{5}\text{C}_{03}$. Auch im Volumen liegt also eine erhebliche Verunreinigung an Sauerstoff und Kohlenstoff vor; außerdem weist das Si/N-Atomverhältnis im Vergleich zu Si_3N_4 auf einen beträchtlichen Si-Überschuß hin. Dies war bereits aufgrund des optischen Brechungsindex zu erwarten, für Werte $n > 2$ wurde auch bei CVD-Nitrid ein Si-Überschuß gefunden /35/.

Nach einer 30minütigen Temperung bei 900°C in situ, durchgeführt um eine Wasserstoffdiffusion zu bewirken, ist die Zusammensetzung bezüglich Si, N, O und C innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert geblieben.

Die ELS-Spektren des Plasmanitrids in Fig. 35 bringen zusätzliche Informationen über seine chemischen Bindungsverhältnisse und Elektronenzustände. Das Valenzelektronenspektrum und das

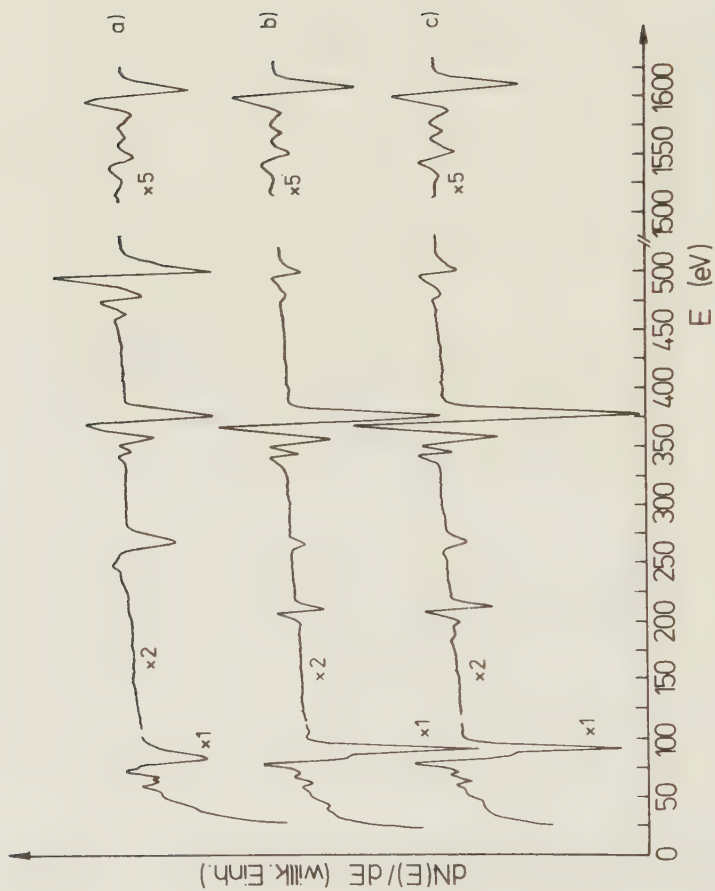


Fig. 34: AES-Spektren von Plasma-Siliziumnitrid a) Oberfläche, b) Volumen im ursprünglichen Zustand, c) Volumen nach 30min Tempern bei 900°C im UHV

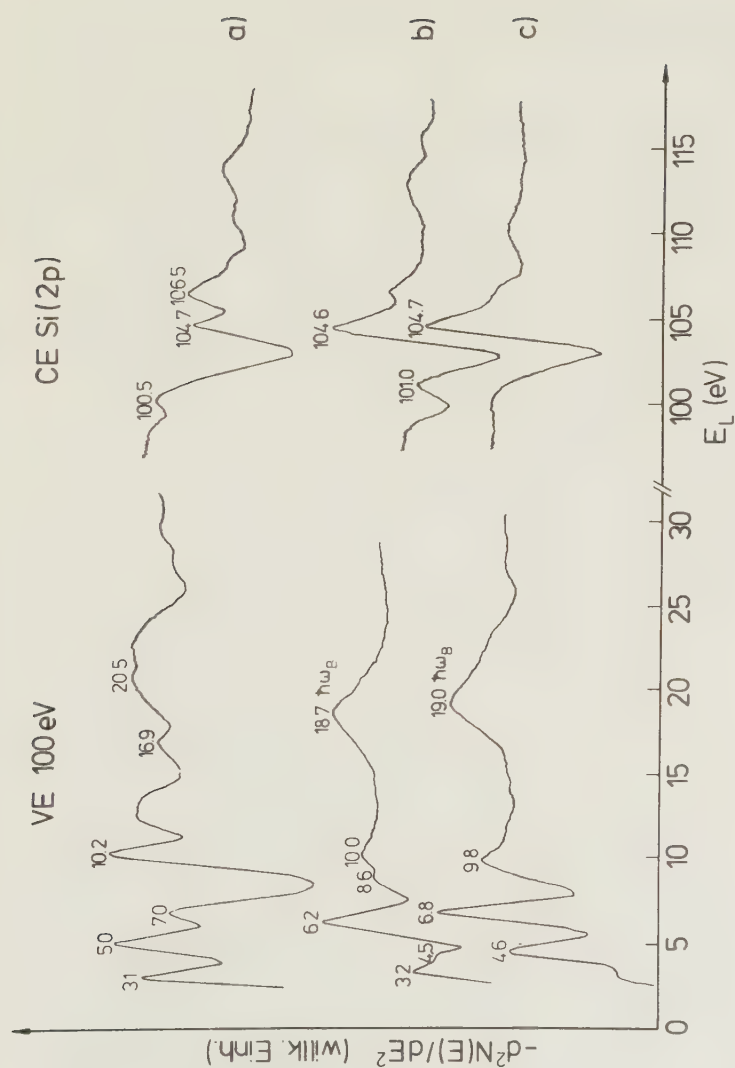


Fig. 35: ELS-Spektren von Plasma-Siliziumnitrid; a) - c) wie in Fig. 34, Meßparameter siehe Tab. 2

Si(2p) Coreelektronenspektrum, gemessen an der Oberfläche (Fig.35a) sind denjenigen von Si-Oxid sehr ähnlich (siehe Fig.13). Dies war nach den Ergebnissen der Oxinitridreihe und dem in Fig.34 gefundenen hohen Sauerstoffanteil der Plasmanitridoberfläche zu erwarten. Die Spektren weisen auch auf das Vorhandensein von Si-Si Bindungen (VE 3.1eV und CE 100.5eV) und aufgebrochenen Si-O Bindungen (VE 5.0 und 7.0eV) hin.

Das VE-Spektrum im Plasmanitridvolumen (Fig.35b) weist deutliche Unterschiede zu dem von CVD-Nitrid (Fig.17) auf: die Interbandanregung bei 9.3eV ist nach 10.0eV verschoben; dies ist zurückzuführen auf eine energetische Anhebung des untersten Anregungszustandes, wie die gleichzeitige Verschiebung der Si(2p) Anregung von 104.0 nach 104.6eV zeigt. Die Struktur der höheren Interbandanregungen im Bereich $E_L > 10\text{eV}$ ist nahezu verschwunden. Im unteren Energiebereich ist das Auftauchen eines zusätzlichen Energieverlustes bei 8.6eV zu beobachten sowie eine Verschiebung der 6.8eV VE-Anregung nach 6.2eV. Beide Effekte sind nach dem Tempern verschwunden (Fig.35c) und können deshalb mit dem Vorhandensein des Wasserstoffs im Plasmanitrid in Verbindung gebracht werden.

Die 8.6eV Valenzelektronenanregung könnte den Ergebnissen von Plasma-Si zufolge auf die Existenz von Si-H Bindungen zurückzuführen sein. Die Energieverlustverschiebung $6.8\text{eV} \rightarrow 6.2\text{eV}$ deutet auf eine Veränderung der Elektronenzustandsdichte nahe der Valenzbandoberkante aufgrund des Wasserstoffeinbaus hin. Eine weitergehende Interpretation wird jedoch erst möglich, wenn quantitative theoretische Ergebnisse über den Einbau von Si-H bzw. N-H Bindungen in $[\text{SiN}_4]$ -Tetraeder vorliegen.

Mittels AES lassen sich also die bei der Herstellung des Plasmanitrids entstandenen Verunreinigungen an Sauerstoff und Kohlenstoff quantitativ nachweisen.

Die ELS-Spektren zeigen charakteristische Veränderungen der Valenzelektronenzustände, die auf den Einbau von Wasserstoff in das Si-Nitrid zurückzuführen sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen: In diesem Abschnitt wurden

technologisch interessante Varianten von Si , SiO_2 und Si_3N_4 ihren Grundlagensystemen gegenübergestellt. AES zeigte dabei erhebliche Abweichungen von der Stöchiometrie, die entweder in einer prinzipiellen Veränderung des Atomverhältnisses der Grundkomponenten bestehen, etwa Si/O im natürlichen Oxid oder Si/N im Plasmanitrid, oder Verunreinigungen sein können. In den ELS-Spektren wurde sichtbar, inwieweit diese Veränderungen in der Energie der Elektronenzustände zur Folge hatte. Zwei wesentliche Ergebnisse waren:

- (i) Der Einbau von Sauerstoff in Si-Nitrid, d.h. der Übergang zu Si-Oxinitrid, wirkt sich sehr schnell auf die elektronischen Anregungszustände des Systems aus; ab einem Atomverhältnis von $\text{O}/\text{N} \approx 20\%$ entsprechen die Valenzelektronenanregungen denjenigen von Siliziumoxid.
- (ii) Die ELS-Spektren von Plasma-Si und Plasma-Siliziumnitrid zeigen charakteristische Elektronenanregungen, die sich durch das Vorhandensein von Wasserstoff in Form von Si-H Bindungen deuten lassen. Die Kombination von AES und ELS ist also geeignet zur Untersuchung des allgemeinen Systems $\text{Si}_\alpha\text{H}_\beta\text{O}_\gamma\text{N}_\delta$, das als polymeres Gemisch von Si-Si, Si-H, Si-O und Si-N Bindungen betrachtet werden kann [96,111] und dessen Eigenschaften als passivierendes Dielektrikum sich durch gezielte Veränderung der Zusammensetzung in einem weiten Bereich verändern lassen.

III 3. TIEFENPROFIL AN MNOS-SYSTEMEN

Die entscheidenden Eigenschaften des MNOS-Speichertransistors werden bestimmt durch den elektrischen Stromfluß, der getragen von Elektronen aus dem Silizium durch das Dünnoxid in das Si-Nitrid bzw. in umgekehrter Richtung erfolgt. Dadurch wird eine variable negative Ladungsdichte an der Si-Nitrid/Si-Oxid Grenzfläche erzeugt, die wiederum zu einer Veränderung der Transistoreinsatzspannung führt.

Um ein weitergehendes Verständnis dieser Mechanismen zu erreichen erscheint es wichtig:

- (i) die mikroskopischen Eigenschaften des Si-Nitrid/Si-Oxid/Si Grenzflächenbereiches, d.h. seine chemische Zusammensetzung und seine Elektronenzustände zu untersuchen.
- (ii) durch Variation der technologischen Parameter des MNOS-Systems einen Zusammenhang zwischen seinen elektrischen Eigenschaften und den atomaren Grenzflächeneigenschaften herauszufinden.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß durch Aufnahme eines Tiefenprofils mit AES und ELS, basierend auf den in den vorhergehenden Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen, der erste Schritt (i) erreicht werden kann. Die Erstellung des Tiefenprofils erfolgt durch eine Kombination von AES und ELS mit Abtragung durch Beschuß mit niederenergetischen Argonionen.

III 3.1. VORBETRACHTUNGEN

Seit Anfang der 70er Jahre wurden Methoden zur Tiefenprofilanalyse von Mehrschichtsystemen mit hoher Tiefenauflösung entwickelt. Dabei haben sich zwei alternative Verfahren als erfolgreich herausgestellt: (i) die "nichtzerstörende" Untersuchung durch Ionenrückstreuverfahren, wobei Tiefenauflösungen bis herunter zu $\approx 100\text{\AA}$ erzielt wurden. (ii) durch Kombination von Untersuchungsmethoden der niederenergetischen Ionen- oder Elektronenspektroskopie mit Ionenabtragung sind Tiefenauflösungen bis herunter zu $\approx 10\text{\AA}$ möglich. Dieses Verfahren ist jedoch "zerstörend", d.h. die Schichten werden während der Untersuchung abgetragen. Verwendet wurde bisher Augerelektronenspektroskopie AES, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie XPS und Sekundärionenmassenspektroskopie SIMS. Die verschiedenen Tiefenprofilverfahren sind in einer Reihe von bereits erschienenen Arbeiten diskutiert worden (siehe z.B. /112-120/).

An MNOS-Systemen liegen bisher zwei AES-Untersuchungen vor /34,36/, die Tiefenprofile der Elementzusammensetzung zeigen, jedoch sind die Informationen über die chemischen Bindungszustände gering. Durch Kombination von AES und ELS sollen in

dieser Arbeit die chemischen Bindungsverhältnisse zwischen den Elementen und allgemein die Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Tiefe charakterisiert werden. Ein entscheidender Vorteil von ELS gegenüber AES, XPS und SIMS liegt darin, daß auch Informationen über die elektronischen Anregungszustände gewonnen werden können.

Die Experimente wurden so durchgeführt, daß Ionenabtragung und Analyse (AES, ELS) nicht gleichzeitig sondern nacheinander erfolgten. Die Wahl dieser Methode war bedingt durch die langen Meßzeiten (bis zu 30min für ELS) einerseits und die Abtragsrate in der Größenordnung von $1\text{\AA}/\text{min}$ andererseits.

Die experimentelle Anordnung zeigt Fig.36

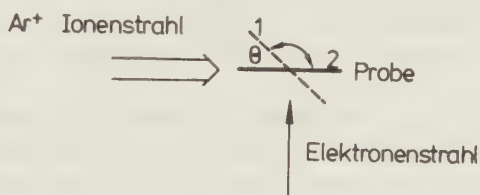


Fig.36 Experimentelle Anordnung für die AES-ELS Tiefenprofilanalyse: Argonionenstrahl mit Einfallswinkel $\theta = 40^\circ$ zur Probenoberfläche (Stellung 1), Elektronenstrahl in Richtung der Oberflächennormalen (Stellung 2).

Das Hauptproblem der Tiefenprofilanalyse liegt in der unerwünschten Beeinflussung des zu messenden Oberflächenbereichs durch den Elektronen- und Ionenbeschuß sowie durch die Restgasabsorption während des Experiments. Die Bedeutung dieser störenden Einflüsse für die vorliegenden Experimente soll zunächst diskutiert werden:

Elektronenstrahleffekte:

- (i) Änderung der chemischen Zusammensetzung durch Aufbrechen von chemischen Bindungen und anschließende teilweise Desorption einer Komponente (Elektronenstrahldesorption ESD). Dieser Effekt kann durch gleichzeitige Beobachtung z.B. der $\text{Si}_{\text{L}_{\text{VV}}}$ -Augerspektren untersucht werden. ESD-Untersuchungen mit AES an Si-Oxid wurden bereits durchgeführt /30,36,118/. Die Ergebnisse für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten e^- -Strahlparameter zeigt Fig. 37. Das Verhältnis der p-p-Höhen im $\text{Si}_{\text{L}_{\text{VV}}}$ -Augerspektrum A(92eV)/B(76eV) ist ein Maß für die Erzeugung von freiem Si durch elektronenstrahlinduzierte Sauerstoffdesorption. Die ESD-Werte für Si-Nitrid A(92eV)/B(83eV) lagen für alle e^- -Strahlparameter unter den Werten der Kurve d. Si-Oxinitrid im Konzentrationsbereich $\text{O/N} \approx 0.2-1$ zeigte keine in AES meßbare Elektronenstrahlzerstörung. Aufgrund dieser Informationen konnten in allen AES- und ELS-Experimenten der vorliegenden Arbeit die e^- -Strahlparameter und Meßzeiten so gewählt werden, daß ESD-Effekte vernachlässigbar waren.
- (ii) Erzeugung chemischer Bindungen durch Elektronenstrahlen ist möglich; ob dies für den Fall von Si-O bzw. Si-N Bindungen vorliegt, wurde anhand von Sauerstoffadsorptionsschichten auf Si bzw. von Stickstoff implantierten Si-Oberflächenschichten nachgeprüft. AES und ELS Spektren zeigten keine Ausbildung von Si-O oder Si-N Bindungen bei den hier verwendeten e^- -Strahlparametern der Primärenergie und Bestrahlungsdosis.
- (iii) Eine elektrostatische Aufladung der Probenoberfläche entsteht, wenn deren Sekundärelektronenkoeffizient von eins verschieden ist, und die Probe gleichzeitig eine geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt. Der Effekt kann während des Experiments durch Beobachtung des Primärelektronenpeaks am Oszillographen oder Schreiber kontrolliert werden. Für Si-Oxidschichten mit $d_{\text{ox}} \leq 500\text{\AA}$ bzw. für Si-Nitridschichten mit $d_{\text{Nit}} \leq 1000\text{\AA}$, jeweils auf 200-400 μm dicken dotierten Si-Unterlagen (spez. Widerstand 1-10 Ωcm), konnten im Primär-

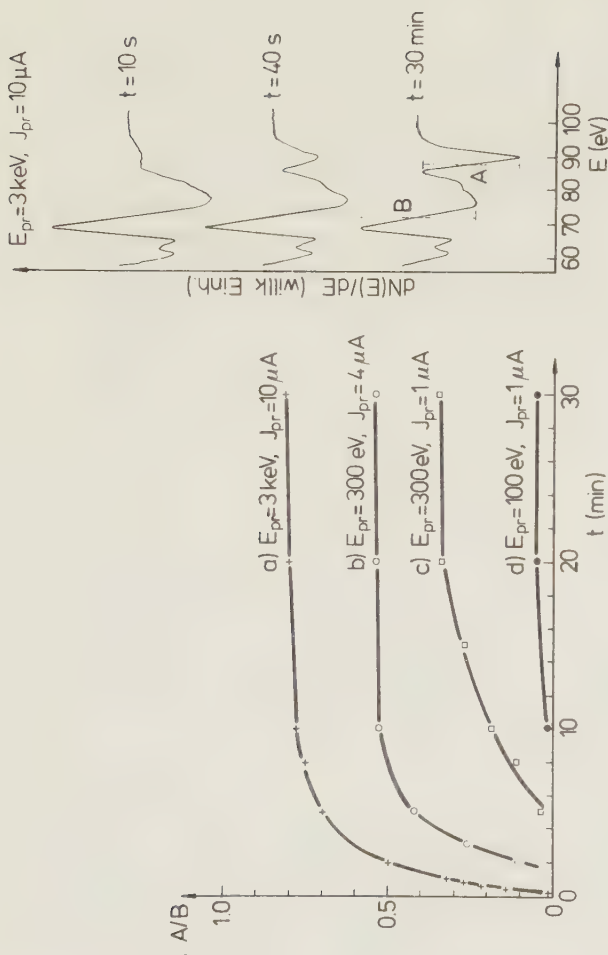


Fig. 37: Untersuchung der Elektronenstrahldesorption (ESD) in Si-Oxid mit Hilfe von AES. Rechte Seite: Si_LLVV-Augerspektren nach Einwirkung einer steigenden Elektronenstrahl-dosis bei $E_{pr} = 3 \text{ keV}$ und $I_{pr} = 10 \mu\text{A}$. A, B kennzeichnen die p-p Höhen der Signale, die für freies Si bzw. Si in Si-Oxid charakteristisch sind. A/B ist ein Maß für die Erzeugung von freiem Si durch Elektronenstrahleinwirkung.

Linke Seite: A/B-Werte für verschiedene Elektronenstrahlparameter.

elektronenenergiebereich $100\text{eV} \lesssim E \lesssim 3\text{keV}$ keine störenden Aufladungseffekte festgestellt werden.

Ionenstrahleffekte:

- (i) Aufbrechen von chemischen Bindungen erfolgt notwendigerweise während des Sputterns und kann in den AES- und ELS-Spektren experimentell nachgeprüft werden. Figur 38 zeigt die Si_{LVV} -Augerspektren für SiO_2 , Si_3N_4 und für ein Si-Oxinitrid nach 3keV Argonionenbeschuß (Ionenstromdichte $\approx 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Dauer 5min). Das jeweilige 92eV Signal zeigt den Effekt der Erzeugung von freiem Si durch Aufspalten von Si-O bzw. Si-N Bindungen an. Dieses Beispiel gibt einen experimentellen Hinweis auf die relative Strahlungsunempfindlichkeit von Si-Oxinitrid.

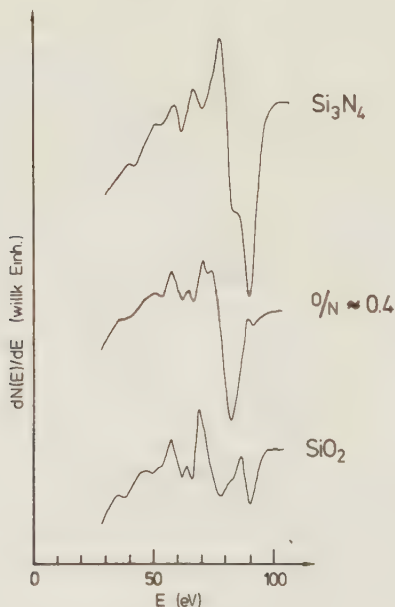


Fig. 38: Si_{LVV} -Augerspektren von Si-Nitrid, Si-Oxid und Si-Oxinitrid nach 3keV Argonionenbeschuß (Stromdichte $\approx 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Dauer 5min). Meßparameter: $E_{\text{pr}} = 2\text{keV}$, $I_{\text{pr}} = 5\mu\text{A}$, $U_{\text{m}} = 2\text{V}$, $S = 1\text{mV}$.

- (ii) "Knock on" Effekt: die eingeschossenen Edelgasionen übertragen auf die Gitterionen der Probe einen Impuls in Einwärtsrichtung, dadurch werden letztere in den Festkörper hineingestoßen; dieser Effekt führt zur ungewollten Durchmischung verschiedener Elemente insbesondere an Grenzflächen.
- (iii) Implantation von Restgasen: Reinheit des benützten Argongases >99.999%; Restgasdruck im Einlaßsystem $<10^{-2}$ Torr, Argondruck im Einlaßsystem $>10^3$ Torr; Restgasdruck in der Ionenkanone $<10^{-9}$ Torr, Argondruck in der Ionenkanone $>10^{-3}$ Torr. Aus diesen Werten folgt, daß die Reinheit des Ionenstrahls nur durch die Verunreinigung des verwendeten Argongases begrenzt wurde. Experimentell kann die Restgasionenimplantation z.B. von Sauerstoff durch Variation der Ionenstrahlstromdichte bei gleichzeitiger AES-Messung nachgeprüft werden. Im vorliegenden Fall ergeben sich Werte von < 1at% Sauerstoffgehalt, entstanden durch Restgasionenimplantation.
- (i)-(iii) führen zu Änderungen der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Ioneneindringtiefe.
- (iv) Ungleiche Sputterraten für verschiedene Elemente in einer chemischen Matrix ("preferential sputtering") bewirken eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung eines mehrkomponentigen Systems: mit zunehmender Abtragungstiefe erfolgt die relative Anreicherung eines oder mehrerer Elemente. Dieser Effekt tritt z.B. bei Metallegierungen stark in Erscheinung.
- (v) Statistisches Sputtern: die Ionenabtragung ist ein statistischer Prozess; ausgehend von einer idealen Oberfläche wird nach Abtragung der Schichtdicke z eine Oberflächenrauigkeit erzeugt, die sich basierend auf einem Atomlagenmodell /117, 121/ mit $\Delta z \propto \sqrt{a \cdot z}$ beschreiben läßt. Diese Beziehung wurde durch Experimente bestätigt, der Wert von a liegt meist eine Größenordnung unter der Gitterkonstanten /119/.
- (vi) Räumliche Fluktuationen in der Sputterraten können durch Dichteschwankungen innerhalb der Probe verursacht werden (Korngrenzen in polykristallinem Material, Stufenbildungen, Oberflächenrauigkeiten). Bei amorphen Proben ist dieser Effekt jedoch unkritisch.

(iv)-(vi) können als Sputterinhomogenitäten zusammengefaßt werden und führen zu einer Änderung der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Abtragungstiefe.

(vii) Randeffekte des Ionenstrahls: eine wichtige Voraussetzung für das Tiefenprofilexperiment ist die richtige Fokussierung von Ionen- und Elektronenstrahl relativ zueinander, der e^- -Strahl darf nicht auf dem Rand des vom Ionenstrahl erzeugten Sputterkraters messen. Die in den vorliegenden Experimenten gegebenen Bedingungen lassen sich anhand von Figur 39 darstellen: die Ionenkanone lieferte einen Ionenstrahl mit flachem Strahlplateau, d_{ion} entspricht einer Ionenstromdichteschwankung von $\frac{\Delta j_{pr}}{j_{pr}} \lesssim 5\%$. Die Messung der Ionenstromdichteverteilung erfolgte mit Hilfe einer Lochblende von 1 mm Durchmesser, die vor der Probe angebracht war. Es ergab sich $d_{ion} \approx 12\text{mm}$ bzw. 6 mm für $E_{pr}^{ion} = 2\text{keV}$

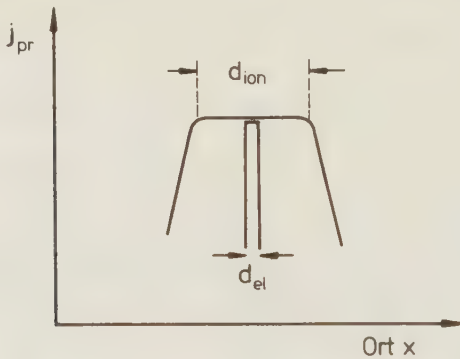


Fig. 39 Profil der Stromdichten von Elektronen- und Ionenstrahl beim Tiefenprofilexperiment:
 j_{pr} = Stromdichte für Elektronen bzw. Ar^+ Ionen,
 x = Ort auf der zu untersuchenden Probe. Maßstäbe in willkürlichen Einheiten.

bzw. 500eV. Diese Werte konnten durch die Aufnahme eines Schichtdickenprofils nach erfolgten Ionenabtrag bestätigt werden, die zugehörigen Messungen wurden außerhalb der

UHV-Apparatur mit dem Ellipsometer durchgeführt. Der Primärelektronenstrahl zur Messung der AES- und ELS-Spektren hatte eine Breite von 20-200 μm (in Abhängigkeit von der Primärenergie) und konnte reproduzierbar in einen Bereich $d_{\text{el}} \lesssim 0.5\text{mm}$ auf der Probe fokussiert werden. Da man innerhalb von d_{ion} einen glatten Verlauf des Ionenstrahlprofils annehmen kann, ergibt sich insgesamt für die AES/ELS Tiefenprofilmessungen eine Ionenstrahlrandinhomogenität von $\frac{\Delta j}{j} \lesssim 0.5\%$.

- (viii) Die Abtragungsrate $R = \frac{dz}{dt}$ (z = abgetragene Schichtdicke in $\text{\AA}$) wurde durch Ellipsometermessungen vor und nach dem Ionenabtrag verschiedener Schichtdicken geeicht und ergab sich für Si-Nitrid zu $R(E_{\text{pr}}^{\text{ion}} = 500\text{eV}) = 0.6\text{\AA}/\text{min} \pm 5\%$ bzw. $R(E_{\text{pr}}^{\text{ion}} = 2\text{keV}) = 2.7\text{\AA}/\text{min} \pm 2\%$. Die Fehler entsprechen der Reproduzierbarkeit der IonenstromdichteEinstellung.

Restgasadsorption:

Die Adsorption von Restgasatomen (hauptsächlich Sauerstoff) begrenzt die minimale, nachweisbare Konzentration eines Elements /34/ und muß insbesondere geprüft werden, wenn Ionenabtragung und spektroskopische Messung nacheinander erfolgen. In den vorliegenden Experimenten war lediglich die Sauerstoffadsorption auf Si-Nitrid kritisch. Figur 40 zeigt die mit AES gemessene Sauerstoffadsorption auf einem Si-Nitrid der Ausgangskonzentration

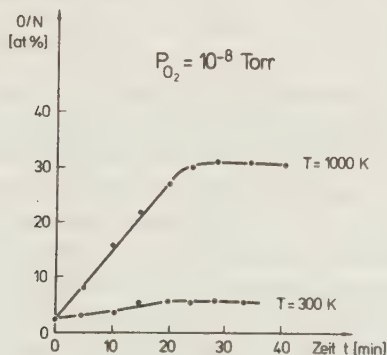


Fig. 40: Sauerstoffanreicherung auf Si-Nitrid, gemessen mit AES

$O/N \approx 3at\%$ bei 10^{-8} Torr O_2 und bei Raumtemperatur bzw. $T \approx 700^\circ C$. Während der AES/ELS Tiefenprofilmessungen war der totale Restgasdruck $p < 10^{-9}$ Torr, die Meßzeiten lagen bei etwa 30min. Störende Effekte durch Restgasadsorption konnten daher für die Messungen bei Raumtemperatur vernachlässigt werden.

Informationstiefe-Zerstörungstiefe:

Die Durchführung einer Tiefenprofilanalyse mittels Ionenabtragung erscheint nur dann sinnvoll, wenn die folgende Bedingung erfüllt werden kann: die bei der Messung erzielte Informationstiefe δ_{inf} muß größer sein als die durch den Ionenbeschuß erzeugte Zerstörungstiefe δ_{ion} . Daraus ergibt sich die allgemeine Forderung nach schrägem Einfall der Ionen bei möglichst niedriger Primärenergie E_{pr}^{ion} und nach senkrechtem Einfall der Elektronen bei möglichst hoher Primärenergie E_{pr}^{el} . Unter Zerstörung ist die oben beschriebene chemische Veränderung durch den Ionenstrahl (Aufbrechen von Bindungen, knock-on Effekt, Restgasimplantation) zu verstehen. δ_{ion} kann in erster Näherung mit der Eindringtiefe der Ionen abgeschätzt werden: für Ar^+ Ionen in Silizium liegen experimentelle und theoretische Ergebnisse vor [118,122], die bei $E_{pr}^{ion} = 500eV$ und einem Einfallswinkel $\theta = 40^\circ$ zur Oberfläche einen Wert von $\delta_{ion} \lesssim 4\text{\AA}$ ergeben. Die Informationstiefe δ_{inf} folgt aus der mittleren freien Weglänge für inelastische Stöße $\lambda_{inelast.}^{el}$ der beim Experiment beteiligten Elektronen. Eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten (siehe z.B. [118, 123-126]) hat gezeigt, daß die mittlere freie Weglänge nicht sehr materialabhängig ist und im Bereich $5\text{\AA} \lesssim \lambda_{inelast.}^{el} \lesssim 20\text{\AA}$ für Elektronenenergien $50eV \lesssim E \lesssim 1500eV$ liegt. Bei AES stammen die zu messenden Elektronen aus "inneren Quellen" und dürfen vor ihrem Nachweis keinen inelastischen Prozess erleiden, bei ELS stammen sie aus "äußeren Quellen" und dürfen einem inelastischen Prozess unterliegen. Daraus folgt für beide Experimente $\delta_{inf} = \lambda_{inelast.}^{el}$. Typische Werte für die Informationstiefe sind $\delta_{inf} \approx 5, 10, 20\text{\AA}$ für Elektronenenergien $E^{el} \approx 100, 300, 1500eV$. Mit den Ionenstrahlparametern $E_{pr}^{ion} = 500eV$, $\theta = 40^\circ$ kann also die Bedingung $\delta_{inf} > \delta_{ion}$ erfüllt werden. Eine experimentelle Untersuchung des Verhältnisses von Informationstiefe zu Zerstörungstiefe zeigt Figur 41. Für ein CVD-Nitrid sind die Augerspektren sowie die bei $E_{pr} = 100eV$ bzw. $300eV$ ge-

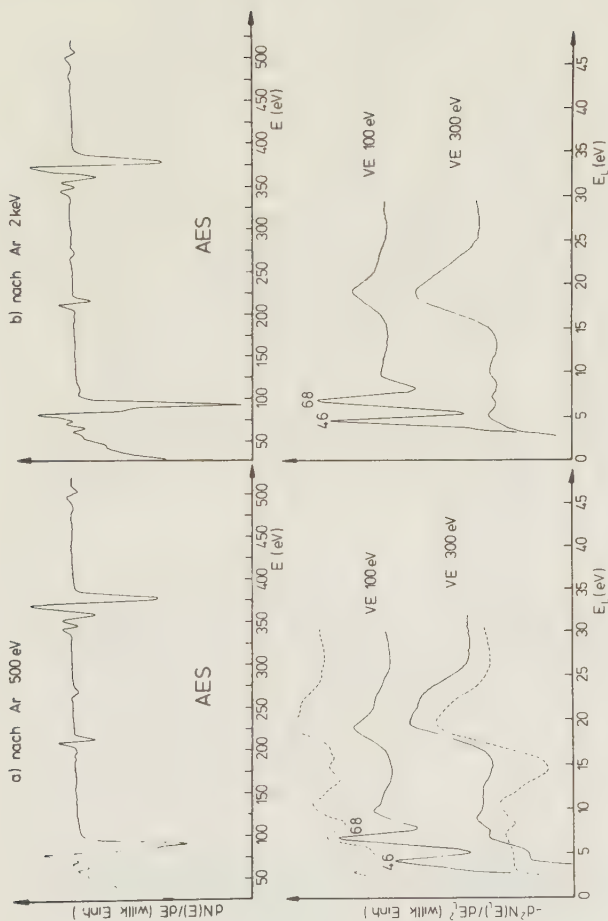


Fig. 41: Auswirkung von Ar Ionenbeschuss verschiedener Energie ($E_{pr}^{ion} = 500\text{ eV}$ bzw. 2 keV) auf die AES- und ELS-Spektren von Si-Nitrid; durchgezogene Kurven: Spektren nach Ionenbeschuss; gestrichelte Kurven: VE-Spektren für ein Si-Nitrid, das keinem Ar^+ Ionenbeschuss ausgesetzt war. Meßparameter für AES: $E_{pr} = 2\text{ keV}$, $I_{pr} = 5\text{ }\mu\text{A}$, $U_m = 2\text{ V}$, $S = 2\text{ mV}$; für ELS: $E_{pr} = 100\text{ eV}$, $I_{pr} = 1\text{ }\mu\text{A}$, $U_m = 0.5\text{ V}$, $S = 5\text{ }\mu\text{V}$ bzw. $E_{pr} = 300\text{ eV}$, $I_{pr} = 4\text{ }\mu\text{A}$, $U_m = 1\text{ V}$, $S = 100\text{ }\mu\text{V}$

gemessenen Valenzelektronenspektren gezeigt jeweils nach 500eV und 2keV Ar^+ -Ionenbeschuss (Einfallwinkel $\theta = 40^\circ$, Dauer 5min). Die Werte für die Ioneneindringtiefe nach /118/ sind $\delta_{\text{ion}}(500\text{eV}) \leq 4\text{\AA}$ bzw. $\delta_{\text{ion}}(2\text{keV}) \leq 8\text{\AA}$. Das Anwachsen des Zerstörungsgrades beim Übergang von $E_{\text{pr}}^{\text{ion}} = 500\text{eV}$ nach $E_{\text{pr}}^{\text{ion}} = 2\text{keV}$ ist in allen Spektren deutlich zu sehen: das Si_{LVV} -Augerspektrum zeigt das Anwachsen des 92eV Signals für freies Si, in den VE-Spektren (durchgezogene Kurven) steigt die Intensität der Energieverluste bei 4.6eV bzw. 6.8eV, die ein Maß für die Anzahl der aufgebrochenen Si-N Bindungen darstellen, die Struktur der Interbandanregungen $E_L > 9\text{eV}$ wird abgeflacht. Klar zu ersehen ist bei beiden Ionenenergien die Abnahme des Zerstörungseffektes beim Übergang von VE 100eV zu VE 300eV. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven zeigen die VE 100eV und VE 300eV Spektren eines Si-Nitrids, das keinem Argonionenbeschuss ausgesetzt war. Offensichtlich stimmen die Ergebnisse der Kombination Ar 500eV/VE 300eV mit denjenigen ohne Ionen einfluß qualitativ gut überein.

Tiefenauflösung:

Entscheidend für die geometrische Interpretation eines Tiefenprofils ist der Begriff der Tiefenauflösung, der sich folgendermaßen definieren läßt (Fig.42): in der Tiefe z_0 eines zu messenden Systems befindet sich eine Stufe der Breite ΔW , die im Tiefenprofilexperiment mit $\Delta W_{\text{exp}} > \Delta W$ gemessen wird.

Die experimentelle Stufenweite läßt sich in linearer Näherung abschätzen zu

$$\Delta W_{\text{exp}} = \Delta W + \Delta W_{\text{F}} \quad (13)$$

dabei ist ΔW_{F} die durch verschiedene Fehler induzierte Verbreiterung

$$\Delta W_{\text{F}} = W_{\text{el}} + W_{\text{ion}} + W_{\text{inhom.}} \quad (14)$$

mit W_{el} = Verbreiterung durch Informationstiefe der Elektronen

W_{ion} = Verbreiterung durch "knock-on"Effekt der eindringenden Ar^+ -Ionen

$W_{\text{inhom.}}$ = Verbreiterung durch Inhomogenitäten beim Ionenabtrag

Diese Einzelbeiträge können wiederum abgeschätzt werden durch

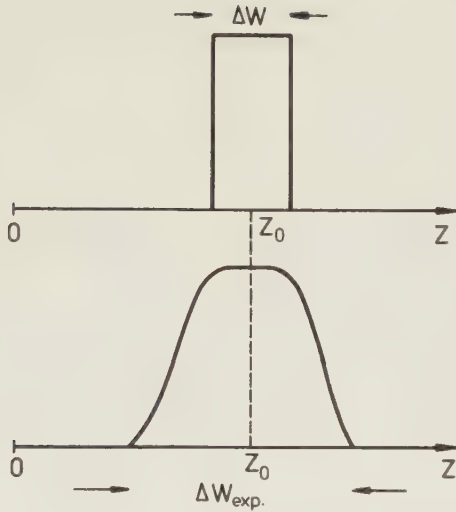


Fig. 42 Zur Definition der Tiefenauflösung: z Abtragungstiefe; a) Stufe mit der wahren Breite ΔW in der Tiefe z_0 ; b) im Experiment gemessene Stufenbreite

$$W_{el} = \delta_{inf} = \lambda_{inelast}^{el} \quad (15)$$

$$W_{ion} = \delta_{ion}$$

$$W_{inhom.} = \frac{\Delta R}{R} \cdot z_0 \text{ mit } R = \text{Sputterrate} \quad (16)$$

die lateralen Schwankungen $\frac{\Delta R}{R}$ der Sputterrate R setzen sich zusammen aus Schwankungen in der Sputterausbeute $\frac{\Delta Y}{Y}$ wobei $Y = \frac{\text{Anzahl der losgelösten Atome}}{\text{Anz.d.eingeschossenen Ionen}}$, Schwankungen im Primärionenfluß $\frac{\Delta \Phi}{\Phi}$ und aus Dichteschwankungen der Probe $\frac{\Delta \rho}{\rho}$:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta Y}{Y} + \frac{\Delta \Phi}{\Phi} + \frac{\Delta \rho}{\rho} + \alpha \quad (17)$$

α kennzeichnet den durch statistisches Sputtern bewirkten Beitrag. $\frac{\Delta R}{R}$ läßt sich experimentell bestimmen durch Messung von gleichen Stufenbreiten in verschiedenen Tiefen z_0 ; dies wurde

in /36/ durchgeführt für Si-Oxid/Si Grenzflächen und ergab einen Wert von $\frac{\Delta R}{R} \lesssim 0.2\%$ für Ionenstrahlparameter, vergleichbar mit den in dieser Arbeit verwendeten. $\frac{\Delta \Phi}{\Phi}$ wird im wesentlichen durch die Ionenstrahlrandinhomogenität bestimmt und kann für diese Arbeit mit $\frac{\Delta \Phi}{\Phi} < 0.5\%$ abgeschätzt werden (siehe Ionenstrahleffekte).

Die Tiefenprofilexperimente der vorliegenden Arbeit wurden bei folgenden Parametern durchgeführt:

$$E_{pr}^{ion} = 500\text{eV}, \theta^{ion} = 40^\circ;$$

AES: Energie der Augerelektronen für die quantitative Elementanalyse $250\text{eV} \lesssim E \lesssim 1650\text{eV}$

$$\text{ELS: } 100\text{eV} \lesssim E_{pr} \lesssim 300\text{eV}$$

Abzutragende Schichtdicke: $z_o < 500\text{\AA}$

Aus den Beziehungen (13)-(17) kann damit ein Wert von $\Delta W_F \approx 10\text{-}30\text{\AA}$ für die zu erwartende experimentelle Verbreiterung abgeschätzt werden.

III 3.2. AES TIEFENPROFILERGEBNISSE

Das im folgenden untersuchte System bestand aus einer $400\text{\AA}$ dicken Si-Nitridschicht, abgeschieden in einem Niederdruck CVD-Reaktor (aus einem NH_3/SiH_4 Gemisch bei $T = 800^\circ\text{C}$) auf einer kristallinen Siliziumscheibe mit (100)-orientierter Oberfläche, die mit einer $34\text{\AA}$ dicken Si-Oxidschicht bedeckt war (hergestellt durch trockene Oxidation bei 900°C). Die Schichtdickenangaben stammen aus Ellipsometermessungen vor bzw. nach der Nitridbeschichtung. Es wurden zwei Tiefenprofile an Proben aus der gleichen Scheibe aufgenommen; eine befand sich im ursprünglichen Zustand nach erfolgter Nitridbeschichtung, eine zweite wurde vor den AES/ELS Messungen für die Dauer von 30min einer Temperung bei 1100°C unter UHV-Bedingungen ausgesetzt.

Figur 43 zeigt das AES-Tiefenprofil in der Darstellung: p-p Höhen der in der 1. Ableitung gemessenen Augersignale in Abhängigkeit von der Abtragungstiefe z. Nach Beziehung (8) wurden daraus die Atomprozentanteile der einzelnen Elemente ausgerechnet. Figur 44 zeigt erstmals ein AES-Tiefenprofileines MNOS-Systems mit Angabe der Elementzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe, Figur 45 und 46 zeigen die AES-Spektren an ausgewählten Punkten des

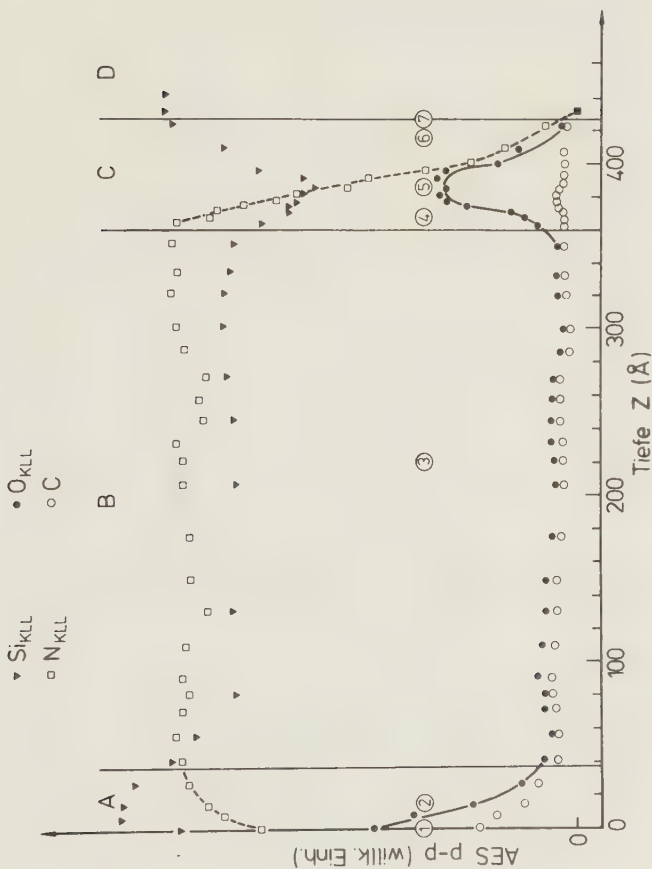


Fig. 43: p-p Höhen der Augersignale von Silizium, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Tiefe, gemessen an einem Dünnoxid-MNOS-System: 400 Å Si-Nitrid über einer 34 Å Si-Oxid-schicht auf p Si(100).

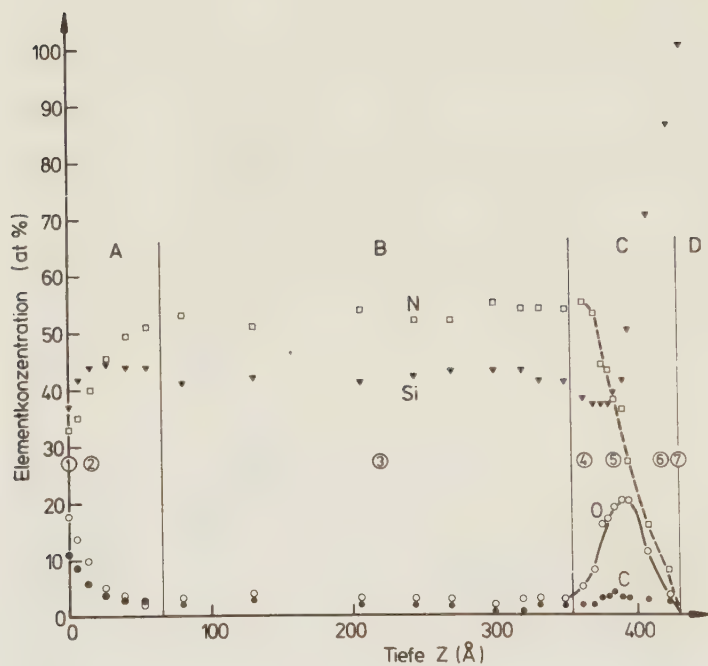


Fig. 44: AES-Tiefenprofil der Atomkonzentrationen von Si, N, O und C im Dünnoxid-MNOS-System von Fig. 43

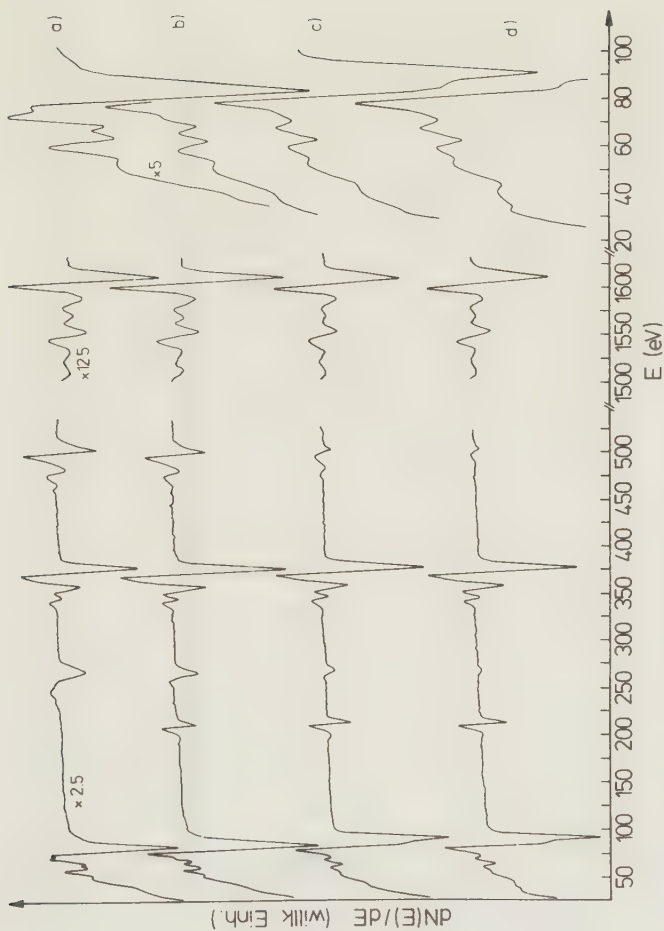


Fig. 45: AES-Spektren an ausgewählten Punkten des Tiefenprofils von Fig. 44, 45
a) Oberfläche, b) Tiefe $z = 16 \text{ \AA}$, c) $z = 80 \text{ \AA}$, d) $z = 210 \text{ \AA}$; a), b), d) entsprechen den Markierungen 1 - 3 in Fig. 44, 45.

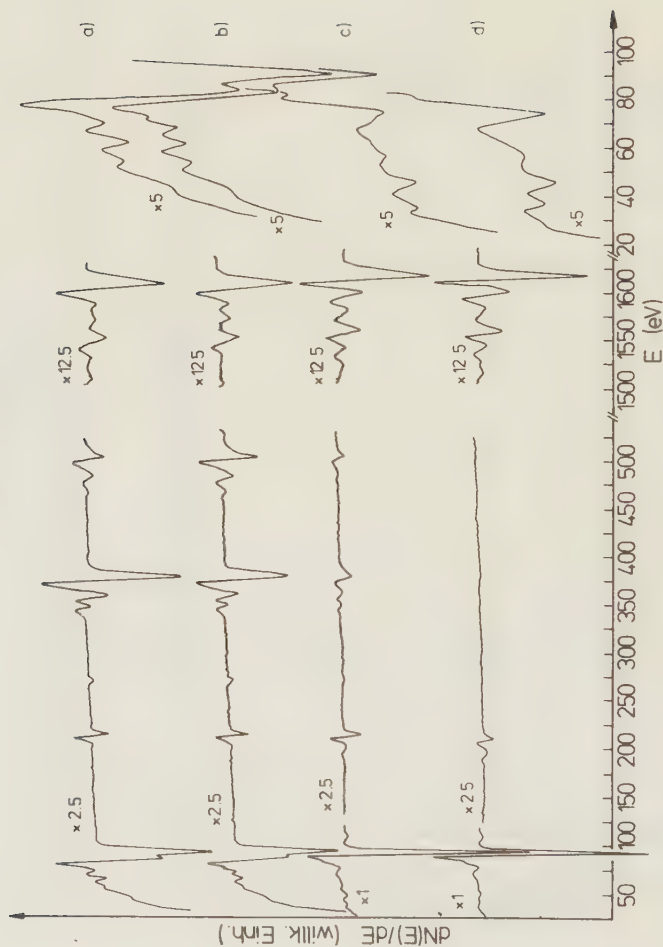


Fig. 46: AES-Spektren an ausgewählten Punkten des Tiefenprofils von Fig. 44, 45
 a) $z = 370\text{\AA}$, b) $z = 390\text{\AA}$, c) $z = 420\text{\AA}$, d) $z = 430\text{\AA}$; a)-d) entsprechen den Markierungen 4 - 7 in Fig. 44, 45.

Tiefenprofils.

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich das System in vier verschiedene Bereiche einteilen:

Bereich A stellt eine Oberflächenoxinitridschicht mit zur Oberfläche hin steigendem Sauerstoffgehalt dar, die durch Aufoxidation der Si-Nitridschicht an der Atmosphäre nach ihrer Herstellung entstanden ist. Die Zusammensetzung unmittelbar an der Oberfläche ist $\text{Si}_{37}\text{N}_{34}\text{O}_{18}\text{C}_{11}$. Die gemessene Dicke der Oberflächenschicht beträgt 40-50Å. Da nur eine geringe experimentelle Verbreiterung aufgrund des "knock on" Effektes bzw. der Elektronenaustrittstiefe von $\Delta W_f \approx 10\text{Å}$ vorliegen kann, läßt dies auf eine wahre Schichtdicke von $d_{\text{ox}} \approx 30\text{-}40\text{Å}$ des Oberflächenoxinitrids schließen.

Bereich B stellt das eigentliche Si-Nitrid Volumen dar mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{Si}_{42}\text{N}_{53}\text{O}_3\text{C}_{02}$, d.h. die Si-Konzentration entspricht etwa der in Si_3N_4 , der N-Anteil ist durch Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen verringert. Es sind leichte Schwankungen in der Elementzusammensetzung zu beobachten. Die Veränderung des N-Anteils ist dabei z.T. mit einer Veränderung der Si-Konzentration, z.T. mit einer Veränderung der O- und C-Verunreinigungen verbunden.

Bereich C stellt den Übergangsbereich zwischen Si-Nitrid, Si-Oxid und Si dar. Das überraschende Ergebnis ist, daß an keiner Stelle des Grenzflächenbereichs die Stöchiometrie SiO_2 auch nur annähernd erreicht wird. Der Stickstoff durchdringt während der Nitridabscheidung das Si-Oxid und wandelt es in Si-Oxinitrid um, das im gesamten Grenzflächenbereich einen Stickstoffüberschuß relativ zu Sauerstoff aufweist. Etwa in der Mitte des Grenzflächenbereichs erreicht der Sauerstoff seinen höchsten Anteil bei einer Elementzusammensetzung $\text{Si}_{41}\text{N}_{36}\text{O}_{20}\text{C}_{30}$. Die gemessene Ausdehnung der Grenzfläche beträgt $\Delta W_{\text{exp}} \approx 60\text{-}70\text{Å}$; eine maximale experimentelle Verbreiterung von $\Delta W_f \approx 30\text{Å}$ vorausgesetzt ergibt eine Grenzflächenausdehnung von $\Delta W \approx 30\text{-}40\text{Å}$.

Bereich D kennzeichnet das Si-Volumen.

Die gezeigten AES-Tiefenprofilerggebnisse stimmen ausgezeichnet mit denjenigen überein, die von *Johanessen et.al.* ebenfalls an

einem Dünnoxid-MNOS-System gefunden wurde /36/.

Die AES Messungen an der getemperten Probe ergaben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderungen der Elementzusammensetzung bzw. der geometrischen Ausdehnung der einzelnen Bereiche A - D. ELS-Spektren sollten weitere Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse und Elektronenzustände liefern.

Valenzelektronenspektren und Si(2p)-Coreelektronenspektren gemessen an ausgewählten Punkten des Tiefenprofils sind in Figur 47 und 48 dargestellt. Die gestrichelten Kurven kennzeichnen die Spektren der getemperten Probe, soweit sie sich von den ursprünglichen unterscheiden.

Die Valenz- und Coreelektronenanregungen gemessen an der Oberfläche (Fig.47,1) sind denen von Si-Oxid sehr ähnlich (siehe Fig.13). Dies entspricht den Ergebnissen der Oxinitridreihe aus Abschnitt III 2.3., wenn man das aus Figur 44 ersichtliche Atomverhältnis $O/N \approx 0.5$ berücksichtigt.

In $z = 16\text{\AA}$ Tiefe (Fig.47,2) zeigen die ELS-Spektren bereits deutlich den Übergang zum Si-Nitrid: In den VE-Spektren verschiebt sich die Plasmonanregung zu tieferen Energien, die Übergangsenergien der Si-N Bindungen tauchen auf. Die Si(2p) Hauptanregungsenergie ist nach 104.0eV verschoben.

Im Volumen der Si-Nitridschicht (Fig.47,3) zeigen die Valenzelektronenanregungen starke Ähnlichkeit mit denjenigen von Plasma-Siliziumnitrid: im VE 100eV Spektrum erscheint ein Energieverlust bei 8.5eV, die VE 6.8eV Anregung ist nach 6.3eV verschoben, und die Interbandanregungen mit $E_L > 10\text{eV}$ sind schwach ausgeprägt. Nach dem Tempern (gestrichelte Kurve) verschwinden diese Effekte, und es entsteht das typische Valenzelektronenspektrum von Si-Nitrid. Dies deutet auf das Vorhandensein von Wasserstoff in der ursprünglichen Probe hin, ein Ergebnis, daß auch schon durch IR-Spektroskopieuntersuchungen gefunden wurde /94/.

In der Tiefe $z = 370\text{\AA}$, am Beginn des Grenzflächenbereichs zum Silizium (Fig.48,4) sind die Elektronenzustände im Vergleich zum Si-Nitridvolumen noch nahezu unverändert, die ELS-Spektren zeigen nur geringfügige Unterschiede.

In der Mitte des Grenzflächenbereichs bei $z = 390\text{\AA}$ liegt ein Oxinitrid mit dem Konzentrationsverhältnis $O/N \approx 0.56$ vor. Die ELS-Spektren (Fig.48,5) zeigen ein überraschendes Ergebnis: Die Valenzelektronenanregungen im ungetemperten Zustand der Probe

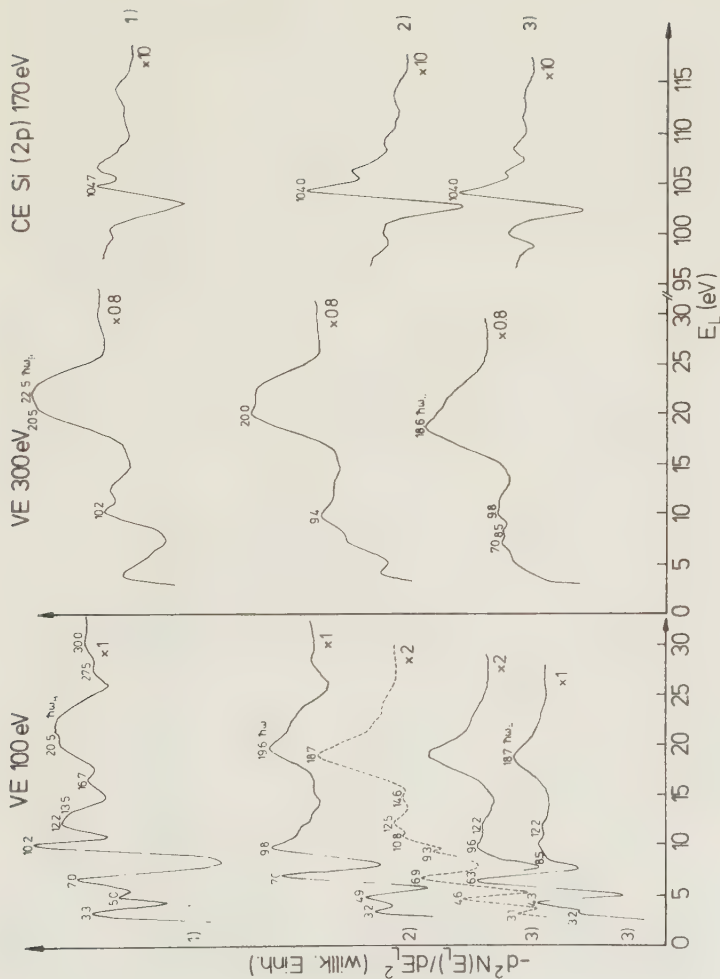


Fig. 47: Tiefenprofilergewinne aus ELS: Valenz- und Coreelektronenspektren gemessen in verschiedenen Tiefen eines Dünnoxid-MNOS-Systems; 1 - 3 wie in Fig. 44.

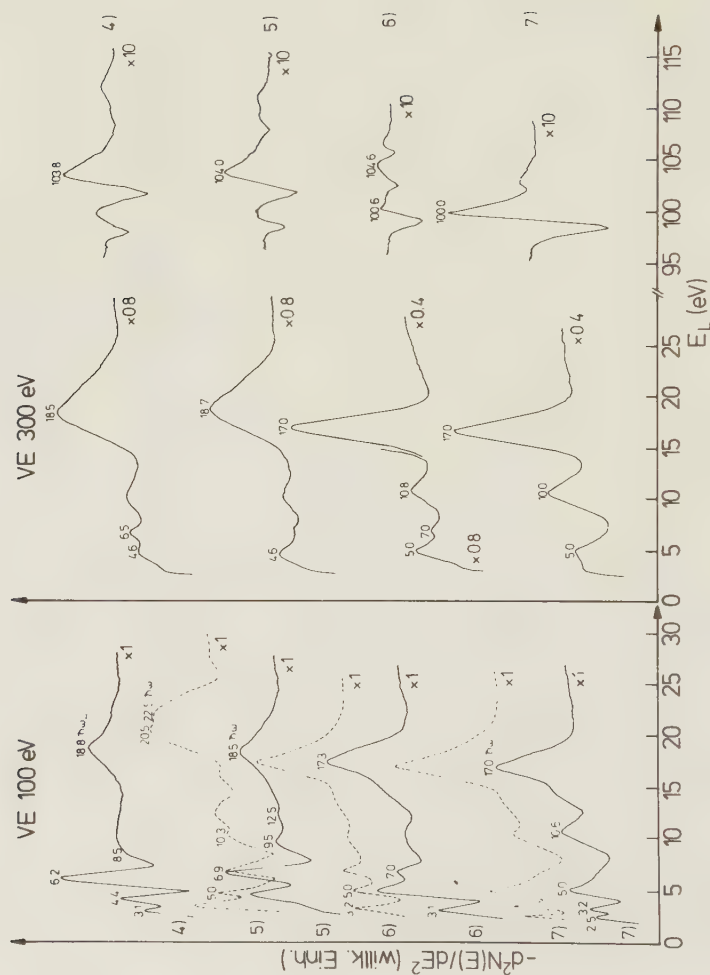


Fig. 48: Tiefenprofilergewinne aus ELS: Valenz- und Coreelektronenspektren gemessen in verschiedenen Tiefen eines Dünnoxid-MNOS-Systems; 4 - 7 wie in Fig. 44.

entsprechen denen von Si-Nitrid, erst nach der Temperung werden sie denen von Si-Oxid ähnlich, wie das aus dem O/N-Verhältnis schon vorher zu erwarten gewesen wäre. Zur Erklärung dieses Ergebnisses wird folgendes Modell über die beginnende Si-Nitrid-Abscheidung angenommen: Bruchstücke von $[\text{SiN}_4]$ Tetraedern dringen in das Si-Oxid ein und brechen dabei einen großen Teil der Si-O Bindungen auf. Im ungetemperten Zustand steht also einer hohen Anzahl von Si-N Bindungen nur eine geringe Anzahl von Si-O Bindungen gegenüber. Durch die Temperung werden aufgebrochene Si-O Bindungen wieder geschlossen, die chemischen Bindungsverhältnisse entsprechen denen eines CVD-Siliziumoxinitrids vergleichbarer Zusammensetzung.

In einer Tiefe von $420\text{\AA}$ also $10\text{\AA}$ vor der Si-Grenzfläche (Fig. 48,6) zeigen auch die ELS-Spektren das Ansteigen der Si-Konzentration an: die Volumenplasmonenergie verschiebt sich nach 17.3eV , die zu Si-Si Bindungen gehörenden Energieverluste (VE 3.2eV , CE 100.6eV) steigen in ihrer Intensität relativ zu den übrigen Signalen an.

Unmittelbar an der Si-Grenzfläche (Fig.48,7) stimmen die Valenz- und Coreelektronenspektren mit denen von amorphem Si überein (siehe Fig.10) mit einem Unterschied: im VE 100eV Spektrum ist ein zusätzlicher Energieverlust bei 2.5eV zu sehen, der nach dem Tempern an Intensität zunimmt. Diese Anregung kennzeichnet das Vorhandensein von Oberflächenzuständen, wie sie für den Übergang zwischen kristalliner und amorpher Si(100) Oberfläche charakteristisch sind. Dies wurde durch folgendes Kontrollexperiment erhärtet: beim thermischen Ausheilen der durch 3keV Ar^+ Ionenbeschuss erzeugten amorphen Si(100) Oberfläche taucht ein Energieverlust bei 2.5eV auf, der im kristallinen Si(100) 2×1 Zustand (LEED-Bildkontrolle!) in den 1.7eV Energieverlust übergeht.

Die Hinzunahme von ELS- zur AES-Tiefenprofilanalyse liefert also wesentliche, neue Informationen über die Struktur des MNOS-Systems; dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Eigenschaften des Si-Nitrid/Si-Oxid/Si Grenzflächenbereiches:

- (i) Durch die Si-Nitridbeschichtung wird das Si-Oxid in ein Si-Oxinitrid umgewandelt, bestehend aus einem statistischen Gemisch von Si-Si, Si-O und Si-N Bindungen sowie aus aufgebrochenen Si-O und Si-N Bindungen.
- (ii) Eine Temperung der Probe über der Nitridabscheidetemperatur verändert die Elektronenzustände des Grenzflächenoxinitrids von mehr nitridartig zu mehr oxidartig, ohne die Elementzusammensetzung wesentlich zu beeinflussen.
- (iii) An der Si-Grenzfläche werden Elektronenzustände gefunden, die für einen Übergangszustand zwischen kristalliner und amorpher Oberfläche charakteristisch sind.

IV ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal eine Untersuchung der mikroskopischen Eigenschaften von MNOS-Systemen mit einer Kombination von Augerelektronenspektroskopie (AES) und niederenergetischer Elektronen-Energieverlustspektroskopie (ELS) durchgeführt. Das Ziel war, Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Tiefe im MNOS-System, insbesondere im Si-Nitrid/Si-Oxid/Si Grenzflächenbereich zu liefern. Als Voraussetzung dazu wurden zunächst AES und ELS Experimente an den Einzelsystemen Si, Si-Oxid und Si-Nitrid sowohl in der Form von definierten, in der UHV-Apparatur hergestellten Grundlagensystemen als auch von technologischen Varianten derselben durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse beziehen sich einerseits auf die angewendeten Methoden AES, ELS und Tiefenprofilanalyse, sowie andererseits auf die untersuchten Werkstoffe.

Die Augerelektronenspektroskopie AES erlaubte die Bestimmung der quantitativen Elementzusammensetzung von Si-Oxid, Si-Nitrid und Mischsystemen innerhalb der Genauigkeit von einigen Atomprozenten. Dies beruht auf der Tatsache, daß für die hauptsächlich in diesen Systemen vorkommenden Elemente Si, O, N und C Elementempfindlichkeitsfaktoren vorlagen, die an chemisch vergleichbaren Silizium-, Siliziumoxid- und Siliziumnitridschichten geeicht worden waren. AES lieferte außerdem qualitative Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse zwischen den Elementen.

Die niederenergetische Elektronen-Energieverlustspektroskopie ELS lieferte Informationen über die besetzten und leeren Elektronenzustände dieser Systeme in Form von Valenz- und Coreelektronenanregungsspektren. Diese konnten durch Vergleiche mit anderen experimentellen Daten aus dem Bereich der Infrarot-, optischen und Röntgenspektroskopie einerseits und mit theoretisch berechneten Ergebnissen andererseits interpretiert werden. Dadurch wurde es ermöglicht, aus den ELS-Spektren detaillierte Informationen über die Grund- und Anregungszustände der vorliegenden chemischen Bindungen zu erhalten.

Die Tiefenprofilanalyse mit AES und ELS erfolgte durch Kombination dieser Methoden mit Edelgasionenabtragung in der Ultrahochvakuum-Apparatur. Dazu mußte zunächst die Bedeutung der störenden experimentellen Einflüsse durch Elektronen- und Ionenstrahlen untersucht werden. Durch Verwendung eines niederenergetischen, schräg auf die Probe einfallenden Argonionenstrahls ($E_{pr}^{ion} = 500\text{eV}$, $\theta^{ion} = 40^\circ$ zur Probenoberfläche) konnte die wesentliche Bedingung, daß die Informationstiefe der Analysemethoden größer sein muß als die Zerstörungstiefe der Edelgasionen, erfüllt werden. Gleichzeitig wurde eine brauchbare Tiefenauflösung erzielt; Strukturen mit einer Ausdehnung kleiner als $10\text{\AA}$ können nachgewiesen werden bei einer experimentellen Verbreiterung von $10\text{-}30\text{\AA}$.

Elementares Silizium zeigt in ELS Elektronenanregungen, die Volumenzuständen einerseits und Oberflächenzuständen andererseits zugeordnet werden können. Untersucht wurden die kristallinen $\text{Si}(100)2\times 1$ bzw. $\text{Si}(111)7\times 7$ Oberflächen (dokumentiert durch LEED-Elektronenbeugungsaufnahmen), sowie die durch Argonionenbeschuß erzeugten amorphen Oberflächen. Während in AES keine wesentlichen, deutbaren Unterschiede auftauchen, lassen sich in den Core- und Valenzelektronenspektren von ELS die Unterschiede bezüglich der energetischen Lage der Oberflächenzustände beider kristallinen Oberflächen feststellen. Die amorphe Oberfläche zeigt eine starke Abnahme der Oberflächenzustandsdichte und die Existenz von Elektronenzuständen innerhalb der Volumenenergiebandlücke.

Amorphes Si-Oxid hergestellt durch thermische Oxidation von Si zeigt in AES eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung. Die in ELS gemessenen Core- und Valenzelektronenanregungen lassen sich unter Zugrundelegung lokalisierter Elektronenzustände deuten, die sich in die Coreelektronenzustände von Si und O einerseits und in die Molekülzustände der Si-O Bindung in $[\text{SiO}_4]$ Tetraedern andererseits aufteilen.

Amorphes Si-Nitrid hergestellt durch CVD-Abscheidung z.B. aus einem NH_3/SiH_4 Gasgemisch zeigt in AES eine Zusammensetzung, die der von Si_3N_4 nahekommt. Die Abweichungen sind auf geringe Verunreinigungen an Sauerstoff und Kohlenstoff zurückzuführen.

Die ELS-Spektren zeigen die Coreelektronenzustände von Si und N sowie die Grund- und Anregungszustände der Si-N Bindungen.

In Si-Oxid und Si-Nitrid läßt sich mit ELS das Vorhandensein von Si-Si Bindungen und von aufgebrochenen Si-O bzw. S-N Bindungen nachweisen. Diese Ergebnisse wurden unterstützt durch Oxidations- bzw. Nitridierungsreihen, die in der UHV-Anlage durchgeführt wurden. Zur direkten Nitridierung von Silizium wurde ein neues Verfahren entwickelt: durch Implantation von niederenergetischen N^+ Ionen ($E_{pr} = 5\text{keV}$) in Si, gefolgt von thermischer Ausheilung, konnte die schrittweise Ausbildung von Si-Nitrid in AES und ELS verfolgt werden.

Technologische Varianten der Grundlagensysteme wie Plasma-Si und Plasma-Nitrid, thermisches Gateoxid, verschiedene natürlich gewachsene Si-Oxide und Si-Oxinitrid wurden im Anschluß daran untersucht. AES zeigte dabei zum Teil erhebliche Abweichungen von der Stöchiometrie der entsprechenden Grundlagensysteme, in den Core- und Valenzelektronenspektren wurde die Existenz neuer Elektronenzustände sichtbar, wie z.B. im Fall des Wasserstoffeinbaus in Si oder Si-Nitrid.

Si-Oxinitrid zeigte dabei interessante Eigenschaften: die elektronischen Anregungszustände reagieren wesentlich empfindlicher auf den Einbau von Sauerstoff in Si-Nitrid, als die Grundzustände. Si-Oxinitrid in einem Konzentrationsbereich $O/N \approx 0.2-1$ wird durch Elektronen- und Ionenstrahlen weniger leicht zerstört als SiO_2 oder Si_3N_4 .

Da sich AES und ELS insbesondere zur Charakterisierung von "unvollkommenen" Si-Oxid und Si-Nitrid Zuständen als geeignet erwiesen, erschien die Anwendung dieser Methoden auf Mehrschicht-Systemen sinnvoll. An HL-Isolator bzw. Isolator-Isolator Grenzflächen werden solche unvollkommenen Zustände erwartet und für das Entstehen von elektrisch aktiven Grenzflächenzuständen verantwortlich gemacht.

Für ein typisches Dünnoxid MNOS-System konnten durch Tiefenprofilanalyse mit AES und ELS wesentliche, neue Informationen insbesondere über die chemischen Bindungsverhältnisse im Si-Nitrid/Si-Oxid/Si Grenzflächenbereich gewonnen werden: das ursprüngliche Si-Oxid ist durch die Nitridbeschichtung in ein Si-Oxinitrid umgewandelt worden, das in seiner gesamten Tiefe einen Stickstoff-

überschuß relativ zu Sauerstoff besitzt, und das als ein statistisches Gemisch von Si-Si, Si-O und Si-N Bindungen sowie von aufgebrochenen Si-O und Si-N Bindungen betrachtet werden kann. An der Si-Grenzfläche wurden Elektronenzustände nachgewiesen, die für einen Übergangszustand zwischen kristalliner und amorpher Si(100) Oberfläche charakteristisch sind. Inwieweit solche Zustände mit der Existenz der elektrisch aktiven Grenzflächenzustände im MNOS-Speichersystem zusammenhängen, müssen weitere Experimente mit dem Ziel einer Korrelation zwischen AES/ELS-Tiefenprofilanalysen einerseits und der Variation von technologischen Parametern des MNOS-Systems andererseits zeigen. Dafür sollte diese Arbeit als Voraussetzung dienen.

Die gefundenen Ergebnisse haben zum Teil physikalischen Grundlagencharakter, wie etwa die Bestimmung der Elektronenzustände in amorphen Si, Si-Oxid und Si-Nitridschichten. Sie sollten durch theoretische Berechnungen der Elektronenzustände von lokalisierten Si-Si, Si-O, Si-N und Si-H Bindungen geprüft und erweitert werden. Solche Arbeiten sind in Vorbereitung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen auch technologische Anwendungsmöglichkeiten auf: mit Hilfe der AES/ELS Tiefenprofilanalyse können fertige Isolator- HL Mehrschichtsysteme untersucht werden. Umgekehrt kann die Entstehung der Schichten während des Herstellungsprozesses charakterisiert werden. Weitere Anwendungsbeispiele sind Untersuchungen von Metallisierungen auf HL- oder Isolatoroberflächen, sowie von Ausheilprozessen nach hochenergetischer Ionenimplantation.

Vorschlag für weitergehende Untersuchungen: Für solche Anwendungen ist eine Erweiterung der experimentellen Anordnung sinnvoll: die Hinzunahme von XPS und UPS zur unabhängigen Charakterisierung der elektronischen Grundzustände, und von SIMS zum direkten Nachweis von Wasserstoff sowie von Elementkonzentrationen unter 0.1at%. Für die Messung von AES und ELS sollte ein Spektrometer mit Vorverzögerung, z.B. ein Doppelzylinderspektrometer, benützt werden, um eine bessere Auflösung bei höheren Elektronenenergien zu erzielen. Der Aufbau einer Probenschleuse mit Präparationskammer würde einerseits die Untersuchung

einer größeren Probenanzahl gewährleisten, und andererseits die Herstellung von Schichten in situ durch CVD-Abscheidung oder Elektronenstrahlaufdampfung mit direkt anschließender Analyse ermöglichen.

Das Ziel ist die möglichst vollständige Charakterisierung solcher Systeme bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Elektronenzustände, sowie deren Korrelation mit den technologischen Parametern und makroskopischen Eigenschaften.

LITERATUR

- /1/ H.Weiss und Horninger: Integrierte MOS Schaltungen, Springer (1979)
- /2/ H.Weiss: MOS Technik und ihre Anwendung auf Halbleiterspeicher, VDE Fachberichte 27 (1972)
- /3/ A.Götzberger und M.Schulz, Festkörperprobleme XIII, 309 (1973)
- /4/ S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices, Wiley-Interscience (1969)
- /5/ R.Hezel, im Druck bei J.of Electrochemical Materials
- /6/ R.Hezel und E.W.Hearn, J.Electrochem.Soc. 125, 1847 (1978)
- /7/ S.R.Morrison: The Chemical Physics of Surfaces, Plenum Press, New York (1977)
- /8/ P.F.Kane und G.B.Larrabee: Characterization of Solid Surfaces, Plenum Press, New York-London (1974)
- /9/ K.Sevier: Low Energy Electron Spectrometry, Wiley-Interscience (1972)
- /10/ C.C.Chang: Analytical Auger Electron Spectroscopy, in Characterization of Solid Surfaces, Plenum-Press New York-London (1974)
- /11/ K.Müller: How Much can Auger Electrons Tell Us About Solid Surfaces, Springer Tracts in Modern Physics Vol.77, Springer 1975
- /12/ D.F.Stein, J.Vac.Sci.Technol. 12, 268 (1975)
- /13/ E.Bauer, Z.Physik 224, 19 (1969)
- /14/ H.Ibach und J.E.Rowe, Phys.Rev. B9, 1951 (1974)
- /15/ R.Ludeke und L.Esaki, Surf.Sci. 47, 132 (1975)
- /16/ J.E.Rowe und H.Ibach, Phys.Rev.Lett. 31, 102 (1973)
- /17/ J.E.Rowe, H.Ibach und H.Froitzheim, Surf.Sci. 48, 44 (1975)
- /18/ A.Koma und R.Ludeke, Surf.Sci. 55, 735 (1976)
- /19/ R.Ludeke und A.Koma, Phys.Rev.Lett. 34, 1170 (1975)
- /20/ A.Koma und R.Ludeke, Phys.Rev.Lett. 35, 107 (1975)
- /21/ Y.W.Chung, W.Stekhaus und G.A.Somorjai, Surf.Sci. 58, 341 (1976)
- /22/ K.Fujiwara und H.Ogata, J.Appl.Phys. 48, 4360 (1977)
- /23/ J.von Wienskowski, phys.stat.sol.(b) 90, K9 (1978)
- /24/ N.Lieske und R.Hezel, phys.stat.sol.(b) 92, 159 (1979)
- /25/ J.T.Grant und T.W.Haas, Surf.Sci. 23, 347 (1970)
- /26/ G.F.Amelio, Surf.Sci. 22, 301 (1970)
- /27/ R.Weißmann, W.Schnellhammer, R.Koschatsky und K.Müller, Appl.Phys. 14 283 (1977)
- /28/ J.A.Tagle et al, Surf.Sci. 79, 77 (1978)
- /29/ B.A.Joyce und J.H.Neave, Surf.Sci. 27, 499 (1971)

- /30/ S.Thomas, J.Appl.Phys. 45, 161 (1974)
- /31/ J.S.Johanessen, W.E.Spicer und Y.E.Strausser, Appl.Phys.Lett. 27, 452 (1975)
- /32/ H.G.Maguire und P.D.Augustus, J.Electrochem.Soc. 119, 791 (1972)
- /33/ P.H.Holloway, Surf.Sci. 54, 506 (1976)
- /34/ P.H.Holloway und H.J.Stein, J.Electrochem.Soc. 123, 723 (1976)
- /35/ S.Thomas und R.J.Mattox, J.Electrochem.Soc. 124, 1942 (1977)
- /36/ J.S.Johanessen et al, IEEE Transactions On Electron Devices ED-24, 547 (1977)
- /37/ T.N.Wittberg et al, J.Vac.Sci.Technol. 15, 348 (1978)
- /38/ H.F.Wolf: Semiconductors, Wiley-Interscience (1971)
- /39/ A.G.Revesz, J.Noncryst.Solids 11, 309 (1973)
- /40/ D.Frohman-Bentchkowsky, Proceedings of the IEEE 58, 1207 (1970)
- /41/ T.Sugano et al, Jap.J.Appl.Phys. 7, 122 (1968)
- /42/ Diplomarbeit H.Ziegler, Univ.Erlangen-Nürnberg, 1977
- /43/ P.H.Holloway, Surf.Sci. 54, 506 (1976)
- /44/ Y.E.Strausser und J.S.Johanessen, J.Vac.Sci.Technol. 13, 48 (1976)
- /45/ J.S.Johanessen, W.E.Spicer, Appl.Phys.Lett. 27, 452 (1975)
- /46/ F.Meyer und J.J.Vrakking, Surf.Sci. 38, 275 (1973)
- /47/ N.Lieske und R.Hezel, Verhandl.DPG Münster, 1977
- /48/ P.W.Palmberg et al: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Phys.Electronics (1972)
- /49/ P.W.Palmberg, J.Vac.Sci.Technol. 13, 214 (1976)
- /50/ W.E.Spear, Adv.Phys. 26, 811 (1977)
- /51/ W.E.Spear: Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh 1977
- /52/ A.G.Revesz, Thin Solid Films 50, L29 (1978)
- /53/ R.B.Godfrey und M.A.Green, Appl.Phys.Lett. 33, 637 (1978)
- /54/ Y.C.Cheng: Progress in Surface Science Vol.8, 181 (1977)
- /55/ J.J.Lander und J.Morrison, J.Appl.Phys. 34, 1403 (1963)
- /56/ D.W.Jepsen et al, Bull.Amer.Phys.Soc. (II) 18, 363 (1973)
- /57/ B.Goldstein, Surf.Sci. 35, 227 (1973)
- /58/ J.A.Strozier, D.W.Jepsen und F.Jona in "Surface Physics of Materials" Bd.I, Academic Press New York (1975)
- /59/ H.R.Philipp und H.Ehrenreich, Phys.Rev. 129, 1550 (1963)
- /60/ F.C.Brown und O.P.Rustgi, Phys.Rev.Lett. 28, 497 (1972)
- /61/ K.C.Pandey und J.C.Phillips, Phys.Rev.Lett. 32, 1433 (1974)

- /62/ J.C.Phillips, Surf.Sci. 53, 474 (1975)
- /63/ W.L.Harrington, Natl.Bur.Stand.Spec.Publ. 400-23 (1976)
- /64/ J.Gyulai et al, Appl.Phys.Lett. 16, 232 (1969)
- /65/ H.R.Philipp, J.Phys.Chem.Solids 32, 1935 (1971)
- /66/ J.J.Zhukova et al, Sov.Phys.Sol.State 10, 1097 (1968)
- /67/ G.Klein und H.U.Chun, phys.stat.sol.(b) 49, 167 (1972)
- /68/ A.R.Ruffa, phys.stat.sol. 29, 605 (1968)
- /69/ M.H.Reilly, J.Phys.Chem.Solids 31, 1041 (1970)
- /70/ T.H.DiStefano und D.E.Eastman, Phys.Rev.Lett. 27, 1560 (1971)
- /71/ J.A.Tossel, D.J.Vaughan und K.H.Johnson, Chem.Phys.Lett. 20, 329 (1973)
- /72/ T.L.Gilbert et al, Phys.Rev. B8, 5977 (1973)
- /73/ J.Pacansky und K.Hermann, J.Chem.Phys. 69, 963 (1978)
- /74/ F.Yndurain, Sol.State Communications 27, 75 (1978)
- /75/ D.S.Urch, J.Chem.Soc. A, 3026 (1969)
- /76/ G.Wiech, Z.Physik 207, 428 (1967)
- /77/ J.R.Chelikowski und H.Schlüter, Phys.Rev. B15, 4020 (1977)
- /78/ Z.A.Weinberg und R.A.Pollak, Appl.Phys.Lett. 27, 254 (1975)
- /79/ R.Flitsch und S.J.Raider, J.Vac.Sci.Technol. 12, 305 (1975)
- /80/ R.J.Powell und M.Morad, J.Appl.Phys. 49, 2499 (1978)
- /81/ K.Hübner, phys.stat.sol. (a) 42, 501 (1977)
- /82/ C.W.Gwyn, J.Appl.Phys. 40, 4886 (1969)
- /83/ T.W.Hickmott: Vortrag auf dem "4th International Thin Film Congress", England 1978, wird in Thin Solid Films veröffentlicht.
- /84/ R.F.Barrow und H.C.Rowlinson, Proc.Roy.Soc. A224, 374 (1954)
- /85/ R.Cornet und J.Dubois, Can.J.Phys. 50, 630 (1972)
- /86/ T.G.Heil und H.F.Schäfer, J.Chem.Phys. 56, 958 (1972)
- /87/ R.Hezel, Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber. Bd.1, Nr.1/72 (1972)
- /88/ M.H.White und J.R.Cricchi, IEEE Trans.Electron Devices 19 1280 (1972)
- /89/ H.Maes und R.J.Van Overstraeten, Appl.Phys.Lett. 27 282 (1975)
- /90/ L.J.Popova et al, Thin Solid Films 51, 305 (1978)
- /91/ F.L.Riley: Nitrogen Ceramics, Noordhoff-Leyden (1977)
- /92/ V.V.Voskoboynikov et al, Thin Solid Films 32, 339 (1976)
- /93/ S.N.Ruddlesden und P.Popper, Acta Cryst. 11, 465 (1958)
- /94/ H.J.Stein und V.A.Wells, Abstract 113, S303, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Spring Meeting, Philadelphia 1977
- /95/ S.J.Raider et al, J.Electrochem.Soc. 123, 560 (1976)
- /96/ M.J.Rand und J.F.Roberts, J.Electrochem.Soc. 120, 446 (1973)
- /97/ H.R.Philipp, J.Electrochem.Soc. 120, 295 (1973)

- /98/ V.A.Gritsenko *et al*, Thin Solid Films 51 353 (1978)
- /99/ W.Schmelhammer, nicht veröffentlicht
- /100/ A.D.Yadav und M.C.Joshi, 4th International Thin Film Congress, England (1978) wird veröffentlicht in Thin Solid Films
- /101/ E.Fermi, Phys.Rev. 57, 485 (1940)
- /102/ H.Räther: Springer Tracts in Modern Physics 38, 85, Springer 1965
- /103/ H.Mendel und A.S.Koster, J.Phys.C.: Sol.St.Phys. 3, 855 (1970)
- /104/ D.T.Quinto und W.D.Robertson, Surf.Sci. 27, 645 (1971)
- /105/ M.H.Brodsky *et al*, Appl.Phys.Lett. 30, 561 (1977)
- /106/ C.C.Tsai *et al*, in Lit.52
- /107/ H.Ibach und J.E.Rowe, Surf.Sci. 43, 481 (1974)
- /108/ R.G.Cavell *et al*, Phys.Rev. B7, 5313 (1973)
- /109/ M.L.Sink und G.E.Jaras, Chem.Phys.Lett. 20, 474 (1973)
- /110/ K.C.Pandey, Phys.Rev. B14, 1557 (1976)
- /111/ W.A.Lanford und M.J.Rand, J.Appl.Phys. 49, 2473 (1978)
- /112/ J.W.Mayer und A.Turos, Thin Solid Films 19, 1 (1973)
- /113/ R.E.Honig, Thin Solid Films 31, 89 (1976)
- /114/ R.Behrisch, B.Scherzer und B.Staib, Thin Solid Films 19, 57 (1973)
- /115/ D.M.Holloway, J.Vac.Sci.Technol. 12, 392 (1975)
- /116/ J.Ahn *et al*, J.Appl.Phys. 46, 4581 (1975)
- /117/ S.Hofmann, Appl.Phys. 9, 59 (1976)
- /118/ J.S.Johannessen *et al*, J.Appl.Phys. 47, 3028 (1976)
- /119/ K.Wittmaack und F.Schulz, Thin Solid Films 52, 259 (1978)
- /120/ I.Barsony, D.Marton und J.Giber, Thin Solid Films 51, 275 (1978)
- /121/ A.Benninghoven, Z.Phys. 230, 403 (1970)
- /122/ T.Ishitani und R.Shimizu, Appl.Phys. 6, 241 (1975)
- /123/ J.C.Shelton, Surf.Sci. 44, 305 (1974)
- /124/ R.Flitsch und S.I.Raider, J.Vac.Sci.Technol. 12, 305 (1975)
- /125/ A.F.Akkerman und G.Y.Chernov, phys.stat.sol. (b) 89, 329 (1978)
- /126/ I.P.Koval *et al*, Surf.Sci. 77, 40 (1978)

Ich danke

Herrn Prof.Dr.H.Weiss für die Stellung der Aufgabe und viele
hilfreiche Diskussionen,

Herrn Dr.R.Hezel für seine intensive Betreuung und für viele
richtungweisende Gedanken,

Herrn Prof.Dr.K.Müller für eine Reihe anregender Gespräche.

Zu danken habe ich außerdem Frau E.Völkl für ihre Hilfe bei
der Vorbereitung der Proben und Ausführung der Zeichnungen,
meiner Frau für die sorgfältige schriftliche Ausarbeitung.

L e b e n s l a u f

Am 7. Mai 1948 wurde ich, Normen L i e s k e , in Amberg/Opf. als Sohn des Elektrofacharbeiters Herwart Lieske (gest. 1971) und seiner Ehefrau Erna, geb. Grams, geboren.

Von September 1954 bis Juli 1958 besuchte ich die Volksschule in Amberg und ab September 1958 das "Gregor-Mendel-Gymnasium" (math.-naturwiss.) ebenfalls in Amberg. Dort legte ich am 21. Juli 1967 mein Abitur ab.

Von Oktober 1967 bis März 1969 leistete ich meinen Wehrdienst in der Panzerkaserne Gärnersdorf/Opf.

Im April 1969 begann ich ein sechsmonatiges Industriepraktikum im Forschungszentrum der "Eisenwerkgesellschaft Maximilianshütte mbH." in Sulzbach-Rosenberg.

Im November 1969 nahm ich an der "Friedrich-Alexander-Universität" Erlangen-Nürnberg das Studium im Fach Mathematik und Physik auf.

Am 25. April 1972 legte ich mein Vordiplom in Physik ab. Die experimentelle Diplomarbeit begann ich im Dezember 1973 am "Institut für Angewandte Physik" der gleichen Universität, am Lehrstuhl für Oberflächenphysik bei Prof. Dr. K. Müller. Das Thema der Arbeit lautete: "LEED-Intensitäten der reinen und der mit Cäsium bedeckten Platin(100) Oberfläche". Am 25. Nov. 1975 legte ich die Diplomhauptprüfung in Physik ab.

Im Dezember 1975 begann ich meine Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. Wei8, Lehrstuhl für Werkstoffe der Elektrotechnik am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen.

Seit März 1974 bin ich mit der Regierungsangestellten Carmen Eckl verheiratet.

